N° D'ORDRE :
776

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGENIEUR-DOCTEUR

par

Pol PAQUIN

1re THÈSE. — « *Contribution à la détermination de certains minéraux argileux par dilatométrie. Essais quantitatifs* ».

Soutenue le 6 décembre 1962 devant la Commission d'examen.

MM. LAFFITTE *Président*

HOCART, NICOLAS } *Examinateurs*

N° D'ORDRE :
776

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGENIEUR-DOCTEUR

par

Pol PAQUIN

1re THÈSE. — « *Contribution à la détermination de certains minéraux argileux par dilatométrie. Essais quantitatifs* ».

Soutenue le 6 décembre 1962 devant la Commission d'examen.

MM. LAFFITTE *Président*

HOCART, NICOLAS *Examinateurs*

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ..... ZAMANSKY

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparée
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
PREVOST	T	Chimie organique
WYART	T	Minéralogie et Cristallogr.
TEISSIER	T	Zoologie
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay)
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité
MONNIER	T	Physiologie des Fonctions
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique (E.N.S.)
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T	Chimie Générale
FAVARD	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du Globe
Mlle COUSIN	T	Biologie
CHRETIEN	T	Chimie minérale
DRACH	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique
RIVIERE	T	Géologie (Orsay)
GAUTHERET	T	Biologie (PCB)
R. LUCAS	T	Recherches Physiques
A. THOMAS	T	Biol. cellulaire
ARNULF	T	Optique appliquée
M. MORAND	T	Physique Enseignement
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.)
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides
DANJON	T	Astronomie
PETIT	T	Biologie maritime
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique
GALLIEN	T	Embryologie
EICHHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.)
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.)
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie Physique
THELLIER	T	Physique du Globe
L'HERITIER	T	Biologie Générale (Orsay)
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay)
PONCIN	T	Mécanique générale
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres
QUELET	T	Chimie organique
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromolécul.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie
JUNG	T	Pétrographie
TRILLAT	T	Microscopie et diffract. électronique
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale
JACQUINOT	T	Spectroscopie (Orsay)
VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T	Théories physiques
AMIEL	T	Chimie des solides
HOCART	T	Minéralogie et Cristallogr.
J.P. MATHIEU	T	Recherches Physiques
COUTEAUX	T	Biol. animale (PCB)
MAY	T	Zoologie (Orsay)
CHOQUET	T	Théor. des fonctions et Topologie
FELDMANN	T	Biol. végétale (P.C.B.)
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay)
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul des Probabilités
SCHWARTZ	T	Calc. diff. et Intégr.
CHOUARD	T	Physiologie végétale
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.)
BRELOT	T	Calcul différentiel
NORMANT	T	Synthèse organique générale
BENARD	T	Chimie (E.N.S.C.P.)
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.)
DUGUE	T	Statistiques mathém.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
ULRICH	T	Physiologie végétale (E.N.S.)
MARECHAL	T	Optique théorique et appliquée
KIRRMANN	T	Théories chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique
Mlle LE BRETON	T	Physiologie
SALEM	T	Mathématiques générales
LELONG	T	Mathématiques générales
DEVILLERS	T	Anatomie et Histol. comparées
EHRESMANN	T	Topologie algébrique
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.)
GLANGEAUD	T	Géogr. physique et Géologie dynamique
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.)
FISCT	T	Calcul des Probabilités
ROCH	T	Géologie
SCHATZMANN	T	Astrophysique
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique (P.C.B.)
RIZET	T	Génétique (Orsay)
ROUTHIER	T	Géologie appliquée
Mme TONNELAT	T	Relativité
DIXMIER	T	Mathématiques (MPC)
SOUCHAY	T	Chimie (P.C.B.)
AIGRAIN	T	Electrotechn. générale
BRUSSET		Chimie minérale
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme CHAIX	T	Chimie biologique
Mme HUREL-PY		Biol. vég. (P.C.B.)
PIAUX	T	Chimie (S.P.C.N.)
BRUN	T	Mécanique exper. des Fluides
LEDERER	T	Chimie biologique
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.)
Mme LELONG	T	Mathem. (E.N.S.)
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.)
COTTE	T	Physique (M.P.C.)
DUBOIS J.E.	T	Chimie (M.P.C.)
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.)
MICHEL André	T	Chimie Minérale (Orsay)
OLMER	T	Energétique G^{le}
ROUAULT	T	Physique
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T	Chimie Physique
BROSSEL	T	Physique atomique
BUSER		Biologie animale (P.C.B.)
CAMUS		Biologie végétale (P.C.B.)
CASTAING	T	Physique (Orsay)
CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie
MOYSE	T	Physiol. Vég. (Orsay)
NOIROT		Evolution des êtres organisés
PANNETIER	T	Chimie (Orsay)
POSSOMPES	T	Biologie animale (P.C.B.)
PULLMANN		Chimie théorique
TEILLAC	T	Physique nucléaire et radioactivité
TONNELAT		Biol. physico-chimique
VILLE	T	Econométrie
WILLEMART		Chimie (P.C.B.)
DODE	T	Chimie (Orsay)
FREYMANN	T	Physique (S.P.C.N.)
GUINOCHET	T	Biol. Vég. (Orsay)
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.)
Mlle JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.)
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes
ARNOULT	T	Electronique (Orsay)
CHAPELLE	T	Physique (Orsay)
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay)
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay)
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides
LUCAS G.	T	Géologique
ALLARD	T	Chimie Physique
BERTHELOT	T	Physique fondamentale des Hautes Energies (Orsay)
BRICARD	T	Météorologie
Mme ALBE-FESSARD		Psychophysiol.
FRIEDEL		Physique des Solides (Orsay)
M. JULIA		Chimie Organ. Structurale
LENDER		Biol. Animale (S.P.C.N.) (Orsay)
MAGAT		Physico-chimie des Rayonnements
Mlle QUINTIN	T	Electrochimie
MONOD	T	Biochimie cellulaire
BENOIT	T	Physiologie animale (Orsay)
DE POSSEL	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
LEMEE	T	Physiologie B.M.P.V. (Orsay)
GUERIN	T	Chimie (Orsay)
CHATELET M.		Chimie (P.C.B.)
JEAN		Physique (Orsay)
MATTLER	T	Physique (Orsay)
BERGERARD		Biol. Anim. (S.P.C.N.)(Orsay)
BERTEIN		Electronique (Orsay)
BOUISSIERES		Chimie des Radioéléments (Orsay)
Mme COUTURE		Thermodynamique et Mécanique Physique
ELLENBERGER		Géologie appliquée
FRANC		Biologie animale (P.C.B.)
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay)
STOLKOWSKI		Physiologie animale (P.C.B.)
ACHER		Chimie Biologique (Orsay)
BAUDOIN		Biologie
BEAUMONT		Biologie animale
BLAMONT		Géophysique Ionosphère
BOURREAU		Biologie Végétale S.P.C.N. (Orsay)
CURIE D.		Physique (M.G.P.)
DURAND-DELGA		Géologie
FREON		Chimie Organique (Orsay)
HELLER		Physiologie végétale
TORTRAT		Calcul des Probabilités
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.)
MAGNAN	T	Physique (P.C.B.)
DAUDEL		Mécanique Ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la Physique Nucléaire
Mlle FOURCROY		Biologie Végétale (S.P.C.N.)
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Mécan. Analytique et méca. céleste.
Mlle VEIL		Physiologie Générale
LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et Expérimentale
LACOMBE	T	Métallurgie (Orsay)
BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay)
CABANNES	T	Mécanique générale
LESIEUR	T	Mathématiques M.P.C. (Orsay)
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay)
CAIRE		Géographie phys. et Géolog. Dynamique
COMOLET	T	Mécanique des fluides
CORABOEUF		Physiologie animale Orsay
DELLOUE		Physique de l'exosphère
GORENFLOT		Botanique II (Orsay)
HOUILLON		Biologie animale PCB
JULLIEN J.		Chimie SPCN (Orsay)
MALGRANGE	T	Technique Math. de la Physique (Orsay)
OLIVIER		Antropologie
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay)
BLANC-LAPIERRE	T	Physique ENS (Orsay)
CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay)
KAHANE	T	Mathématiques (Orsay)
SAMUEL	T	Mathémat. ENS féminines
KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay)
THIRY	T	Mécanique céleste
ABELES		Physique SPSCN
AMAT		Physique PCB
AUBOIN		Géologie
Mme BENOIT-GUEUTAL		Physique Nucl. et radioactivité
BOUGIS		Biologie marine (Villefranche/mer
BRUHAT	T	Mathématique MPC
BRUNN	T	Géologie historique (Orsay)
CHABBAL		Physique MGP (Orsay)
DEHEUVELS	T	Mathématique Propé (Orsay)
D'ESPAGNAT		Physique théorique (Orsay)
FURON		Géologie SPCN
Mme GANS	T	Génétique
GENEVES		Biologie végétale PCB
GUILBERT		Physique (CUS Orléans)
HUPE		Pétrographie
HOLLANDE	T	Biologie générale
LIONS	T	Analyse numérique
MAITTE		Chimie PCB
MEYER		Physique propédeutique
NICOLAS		Géologie appliquée
PANUGEL		Biologie générale
RAVIER		Pétrographie
ROSEAU	T	Mécanique théoriq. des Fluides
ROUBINE		Electronique
SILBER	T	Chimie P.C.B.
UEBERSFELD	T	Electronique
YVON	T	Théories Physiques.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548802_0013

A la mémoire

du Président Louis Desmarquest

Ce travail qui a pour but d'essayer de mettre en valeur la dilatométrie, méthode ne nécessitant qu'un appareillage peu coûteux et facile à manipuler, n'a pu être réalisé que grâce aux facilités qui m'ont été offertes par le Laboratoire de Géologie Appliquée de la Faculté des Sciences de l'Université de Paris et par les Laboratoires du Centre National d'Etudes et Recherches Céramiques.

Je remercie très vivement M. le Professeur NICOLAS qui m'a permis de travailler dans son laboratoire et, avec persévérance, pendant plusieurs années, m'a conseillé et incité à mettre au point cette thèse.

J'ai également plaisir à assurer de ma gratitude MM. les Professeurs HOCART et LAFFITTE qui ont bien voulu s'intéresser à cette thèse et m'encourager à la présenter.

Ma reconnaissance doit aussi être exprimée à M. LECRIVAIN, Ingénieur Principal, Chef du Département des Essais Physiques, et à ses collaborateurs, en particulier Madame BERTRAND, Ingénieur de Recherches, et M. MARTIN, Agent Technique Principal, ainsi qu'à Madame DEBRAS-GUEDON, Ingénieur Principal, Chef des Laboratoires de Chimie-Physique et à ses chimistes du Centre National d'Etudes et Recherches Céramiques; c'est grâce à leur aide et à leur expérience que j'ai pu recueillir et rassembler la documentation contenue dans ce travail.

PLAN

Après une très brève introduction, un chapitre est consacré à la genèse des minéraux étudiés : les kaolins, les argiles du Bassin de Provins et les argiles du Bassin d'Aquitaine.

Un troisième chapitre fait le point de la structure des minéraux du groupe de la kaolinite dont font partie les minéraux étudiés dans la thèse.

Un chapitre 4 extrêmement court rappelle le principe de la dilatométrie et l'appareil utilisé, cette partie ayant été volontairement réduite au maximum puisque l'intérêt du travail consiste à utiliser un appareil connu depuis longtemps.

Les chapitres 5, 6 et 7 reprennent respectivement l'étude des kaolins, des argiles du Bassin de Provins et des argiles du Bassin d'Aquitaine en comparant avec la dilatométrie toutes les méthodes d'analyses : analyse chimique, thermogravimétrie, analyse thermique différentielle, granulométrie, diffraction des rayons X, microscopie électronique; afin de ne pas surcharger en figures le travail, les diagrammes des différentes méthodes d'analyse n'y ont été insérées qu'à partir du moment où ils présentaient un réel intérêt comparatif.

Chaque gisement de chaque bassin est ainsi étudié séparément et une corrélation est recherchée et le plus souvent établie entre les teneurs en impuretés des minéraux et l'allure de la courbe de dilatation-retrait permettant d'utiliser cette méthode pour suivre la qualité d'un gisment, sinon pour comparer deux gisements entre eux.

Le chapitre 8 étudie les variations de la courbe de dilatation-retrait en fonction des teneurs en impuretés quartz et alumine apportées synthétiquement à une kaolinite. Les examens et analyses faits de différentes façons corroborent les essais dilatométriques et montrent que le principe de l'additivité des dilatations et des retraits de deux corps ne réagissant pas l'un sur l'autre est effectif.

Le chapitre 9 comporte tout d'abord l'étude de la cinétique de la décomposition thermique d'une argile du type fire-clay de la famille de la kaolinite, puis des remarques sur l'influence du séchage sur les

essais dilatométriques, enfin la comparaison de deux argiles du groupe de la kaolinite tout à fait comparables, d'après les examens classiques, masi faciles à reconnaître par diffraction des rayons X et dilatométrie, d'où l'intérêt de cette dernière méthode de diagnose.

Une bibliographie figure *in fine,* après une conclusion générale.

TABLE DES MATIÈRES

1 — Introduction 1

2 — Genèse des minéraux étudiés 3
21. Généralités 3
22. Kaolins 6
221. Les kaolins de l'Allier 6
222. Les kaolins de Bretagne 6
223. Les kaolins de Cornouaille Britannique 9
23. Argiles du Bassin de Provins 9
24. Argiles du Bassin d'Aquitaine 9

3 — Structure des minéraux étudiés 12

4 — Principe de la dilatométrie et appareils utilisés 15

5 — Etude de la décomposition thermique des kaolins 19
51. 19
52. Kaolins de Cornouaille Britannique 19
53. Kaolins de Bretagne 22
54. Kaolins de l'Allier 25
55. Conclusion 29

6 — Etude générale du Bassin de Provins 30
61. Comparaison des fonds argileux des différents gisements du Bassin de Provins 30
62. Gisement de Chalautre 33
63. Gisement de Villenauxe 34
64. Gisement de Provins S.M.P.I. 40
65. Gisement de Sézanne 42
66. Gisement de Provins S.A.T.R.P. 51
67. Gisement de Longueville 54
68. Conclusion 61

7. — Etude générale du Bassin d'Aquitaine 63
71. 63
72. Argiles du Bassin des Charentes - Gisement de Montguyon 65
73. Argiles du Bassin des Charentes - Gisement de Clérac 77
74. Argiles du Bassin des Charentes - Gisement de Gironde 84

741. Etude du fond argileux 87
742. Etude dilatométrique des argiles du gisement .. 89
7421. Influence de la teneur en quartz 90
7422. Influence de la teneur en muscovite 90
7423. Conclusion 92
75. Argiles du Bassin de Dordogne - Gisement de Neuvic 93
76. Conclusion 103

8 — Décomposition thermique de mélange synthétique, kaolinite d'une part, aluminite et quartz d'autre part 104
81. Etude des mélanges kaolinite-alumine 104
811. Etude par thermogravimétrie 105
812. Etude par analyse thermique différentielle 107
813. Etude par dilatométrie 107
82. Etude des mélanges kaolinite-quartz 112
821. Etude par thermogravimétrie 112
822. Etude par analyse thermique différentielle 113
823. Etude par dilatométrie 115
83. Conclusion 118

9 — Etude particulière sur les argiles de la famille de la kaolinite 119
91. Etude de la décomposition thermique d'une argile du type fireclay de la famille de la kaolinite 119
911. Etude de la décomposition thermique par thermogravimétrie 121
9111. Essai dynamique 121
9112. Essai statique 121
912. Etude de la décomposition thermique par dilatométrie 122
9121. Essai dynamique 122
9122. Essai statique 123
913. Conclusion 124
92. Influence du séchage sur les essais dilatométriques .. 131
93. Comparaison de deux argiles du groupe de la kaolinite 131
931. Argile étudiée 131
932. Analyses chimiques 132
933. Thermogravimétrie 134
934. Analyse thermique différentielle 134
935. Granulométrie 134
936. Dilatation 137
937. Classification par diffraction des rayons X 137
938. Conclusion 139

10 — Conclusions générales 140
Bibliographie 145
Annexe 147

1. — INTRODUCTION

Les difficultés de fabrication dans les industries céramiques résultent pour la plupart du temps d'une insuffisance de connaissances des matières premières utilisées.

Il serait souhaitable de pouvoir contrôler ces matières premières systématiquement, *in situ*, avant même leur extraction, pour éviter, en temps utile, l'utilisation de produits ne possédant plus les caractéristiques de base désirées.

Actuellement encore, les contrôles des gisements des matières argileuses sont trop espacés et ces matières premières présentent des hétérogénéités néfastes dans les processus de fabrication des matières céramiques.

Il a paru intéressant d'essayer d'utiliser un essai physique simple, peu coûteux et suffisamment précis : la dilatométrie, pour détecter les variations qualitatives et éventuellement quantitatives d'un gisement donné; ainsi serait laissée la possibilité de n'avoir recours qu'exceptionnellement aux autres essais chimiques et physiques classiques beaucoup plus coûteux et hors de la portée d'un industriel extracteur devant effectuer ces contrôles sur place en carrière, tels que : analyse chimique, analyse minéralogique par diffraction des rayons X, granulométrie, microscopie électronique, thermogravimétrie, analyse thermique différentielle.

Le présent travail est donc une contribution à l'étude de la détermination des caractéristiques de certains minéraux argileux par dilatométrie qualitative et quantitative, cette étude pouvant présenter un intérêt pratique pour les ingénieurs chargés de la fabrication des produits céramiques.

C'est ainsi que plusieurs types de kaolins et de nombreuses argiles des Bassins de Provins et d'Aquitaine ont été systématiquement étudiés par la plupart des techniques classiques : analyse chimique, analyse minéralogique par diffraction des rayons X, analyse thermique différentielle, thermogravimétrie, microscopie électronique, puis ensuite par la dilatométrie, ce qui a permis de comparer les résultats de ces différents types d'essais et d'en tirer les conclusions.

Ces conclusions sont très satisfaisantes, sinon pour montrer que la dilatométrie est une méthode permettant d'effectuer le dosage quantitatif de n'importe quel minéral, tout au moins pour permettre de suivre les variations de qualité des argiles d'un gisement donné et ceci, dans la plupart des cas, en fournissant quantitativement ou semi-quantitativement les teneurs en impuretés telles que quartz et muscovite.

2. — GÉNÈSE DES MINÉRAUX ÉTUDIÉS

21. — *Généralités*

D'après Nicolas, qui a fait récemment le point de la question, pour certains auteurs (Brongniart, Korzhinsky, Vetter), la formation des kaolins est due à une altération météorique des gisements de granite en place aussi profondément que les eaux superficielles pouvaient pénétrer la roche par ses fissures.

Ce mode d'altération des felspaths par hydrolyse étant insuffisant pour expliquer la formation des gîtes de kaolin blanc, une théorie de formation des gîtes de kaolin par l'action d'eaux de marais et d'étangs a été proposée, surtout en Allemagne, par Stahl et Weiss.

Une autre théorie, tout à fait différente, de la kaolinisation *per ascensum* due aux eaux chargées de CO_2, a été proposée par Steiner, Buddington et Zwetsch.

La théorie de ces kaolinisations hydriques est maintenant complétée par celle de l'action des fluides d'origines profondes, généralement hydrothermaux, après une action pneumatolytique.

C'est ainsi que Collins attribua la formation de tous les kaolins de Cornouaille Britannique à des actions pneumatolytiques, l'agent kaolinisant principal étant le fluor.

Rosler, Von Inkey et Nicolas ont repris cette idée d'une formation d'origine profonde qui, sans aucun doute, explique la formation des gisements anglais de Cornouailles, bretons de Plémet, Ploemeur, Guiscriff et des Colettes dans l'Allier; la confirmation principale de cette théorie est que la kaolinisation des roches est contemporaine de la venue des filons de quartz hydrothermaux.

Cette kaolinisation a été la plupart du temps préparée par des mouvements tectoniques puissants et la roche a été altérée par des fluides ayant circulé intensément dans les fractures; l'étude des inclusions aqueuses du quartz permet de fixer la température de formation de ces filons au voisinage de 100° C à 150° C: ces résultats sont en accord avec les expériences de laboratoire effectuées sur des feldspaths

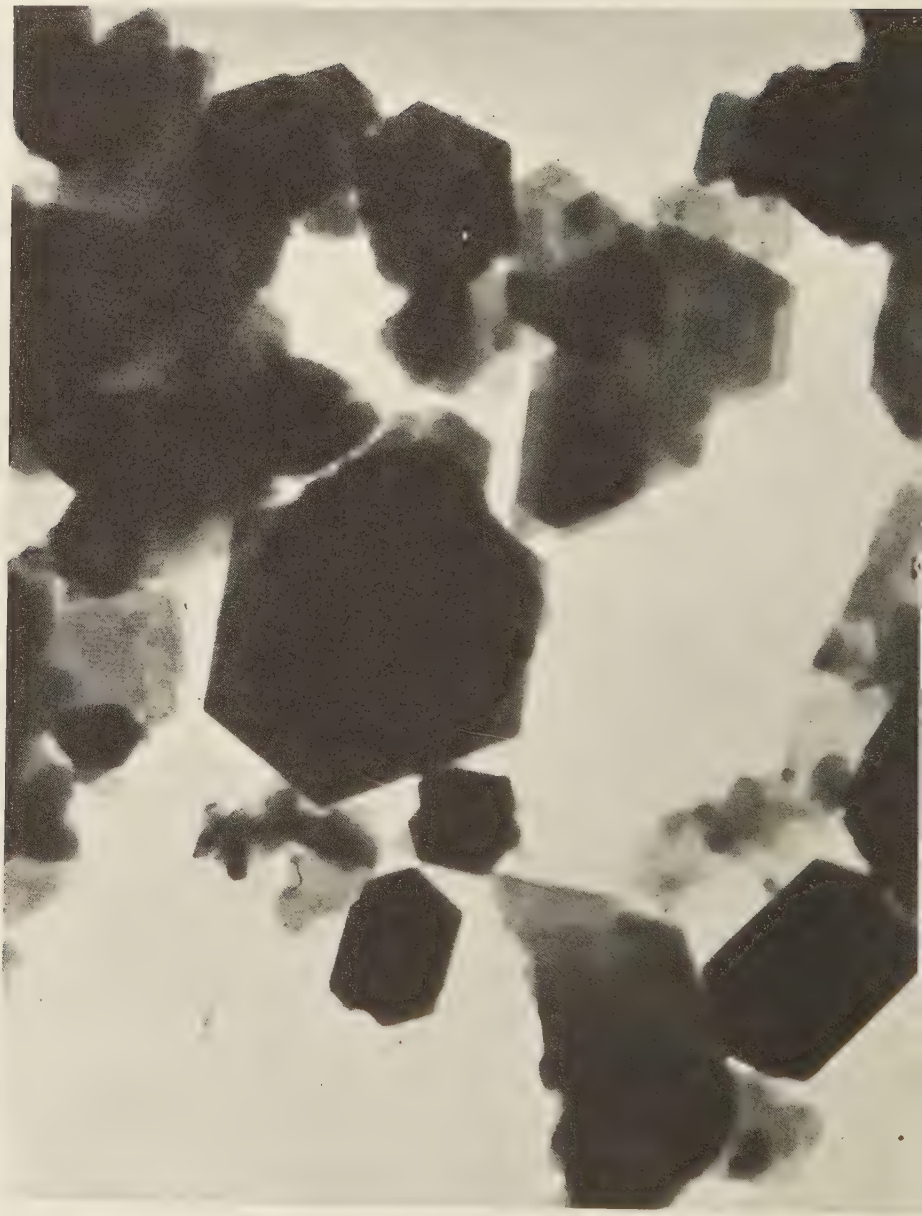


Fig. 1

Kaolin autochtone n° 11 425

Les cristaux de kaolinite de la dimension du micron ont pour la plupart leurs arêtes vives.

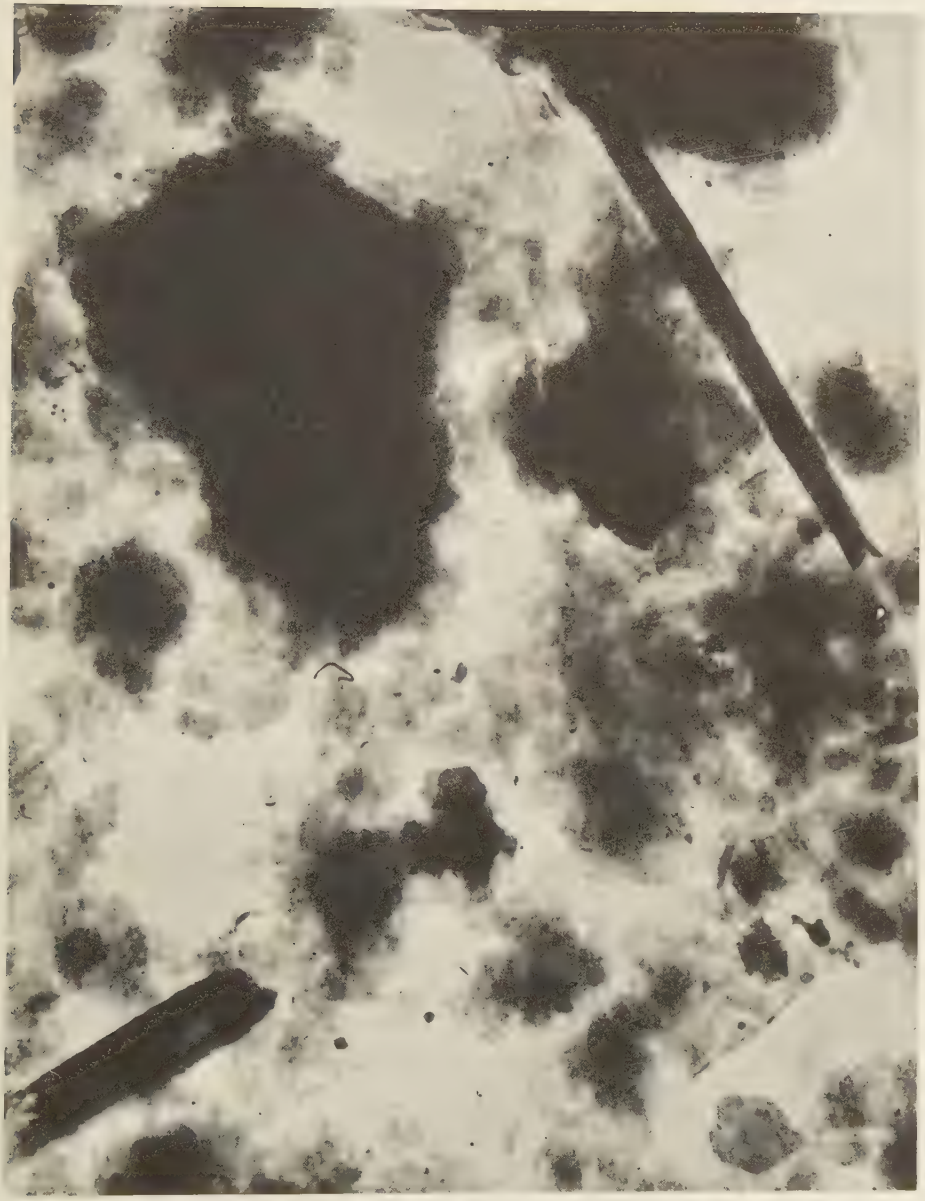


FIG. 2

Kaolin allochtone n° 14 214

Les cristaux de kaolinite sont le plus souvent brisés et usés.

par voie aqueuse ou les essais de synthèse et de transformation des minéraux argileux à des températures et des pressions variables: ces expériences et essais ont en effet montré que la formation de kaolinite est favorisée par des conditions de pH acide à des températures inférieures à 350° sous des pressions peu élevées.

En résumé, la kaolinisation s'est donc réalisée, soit par des eaux superficielles, soit par suite de phénomènes pneumatolytiques et hydrothermaux sur des roches en place; ces roches acides, généralement granitiques, ont eu leurs feldspaths décomposés par voie hydrique seule ou en combinaison avec l'acide carbonique. Le kaolin ainsi formé est resté en place ou a été charrié et transporté, donnant alors naissance à des gîtes de transport à caractère sédimentaire.

On peut donc distinguer parmi les variétés de kaolin dont l'étude a été envisagée deux grands groupes suivant le mode de gisement :

— les kaolins autochtones en liaison avec des venues profondes (fig. 1),

— les kaolins allochtones d'origine sédimentaire (fig. 2).

Au premier groupe appartiennent les kaolins de l'Allier, de Bretagne et de Cornouaille Britannique; au second groupe appartiennent les argiles des Bassins de Provins et d'Aquitaine.

22. — ***Kaolins*** (fig. 3)

221. — *Les kaolins de l'Allier.*

Les kaolins de l'Allier sont parmi ceux qui sont les plus anciennement exploités en France, particulièrement en ce qui concerne les gisements de la forêt des Colettes, de Beauvoir et d'Echassières.

Ici le kaolin s'est formé aux dépens d'un massif de granulite à texture irrégulière qui affleure en boutonnière au milieu des micaschistes et des gneiss constituant les contreforts septentrionaux du Massif Central. Cet îlot granulitique a une superficie limitée à quelque 600 ha et se trouve à une altitude moyenne de 600 m.

Il est à noter que la kaolinisation a été favorisée par la présence de nombreuses failles et de filons quartzeux et métallifères (particulièrement cassitérite).

222. — *Les kaolins de Bretagne.*

La formation des gisements de kaolin de Plémet, de Ploemeur et de Guiscriff est due à des actions de solutions hydrothermales à des températures inférieures à 150° sous faible pression, actions faisant suite à des mouvements tectoniques intenses.

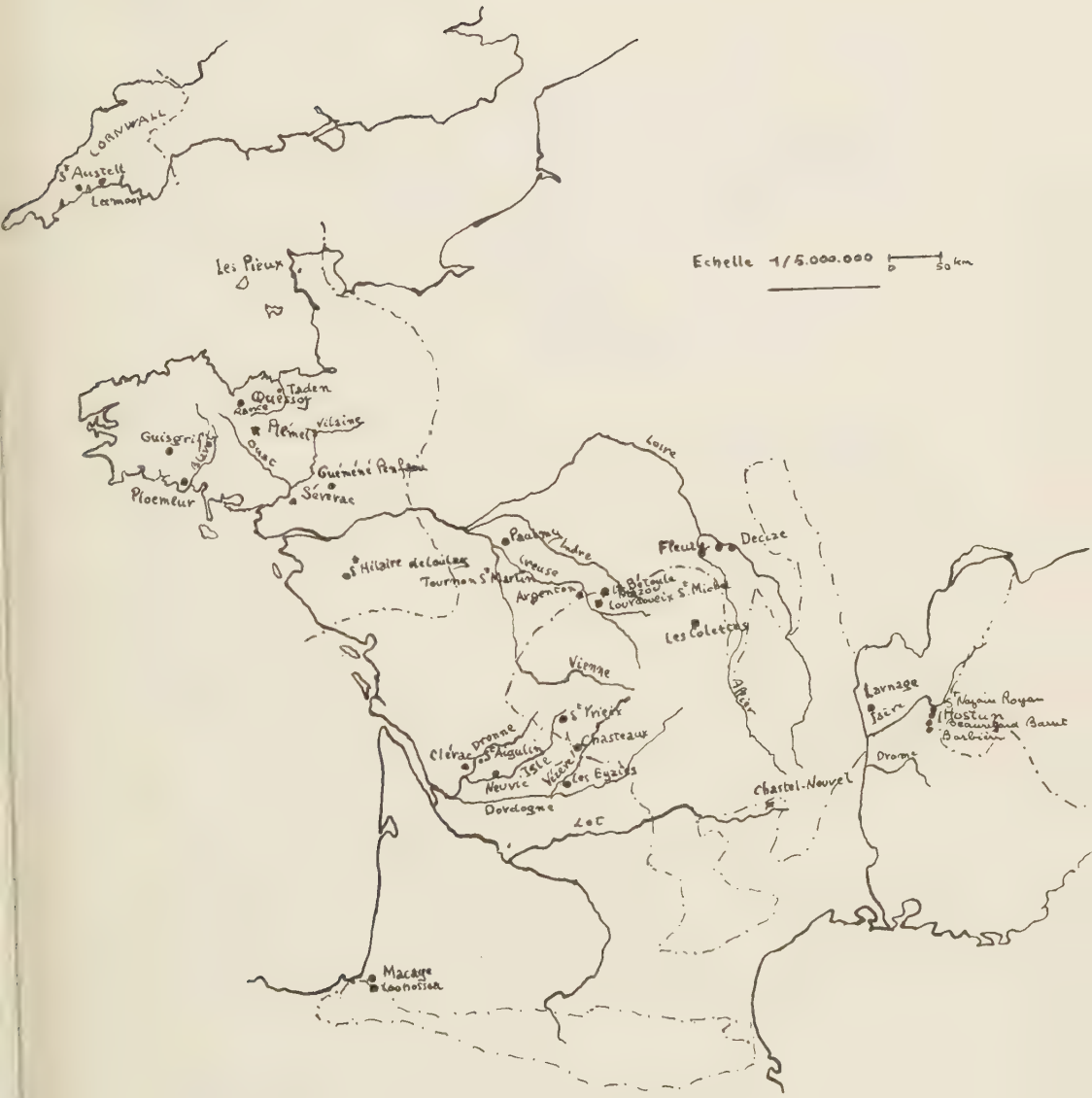


FIG. 3

Gites de kaolins anglais et français.

A Ploemeur et Guiscriff, la kaolinisation s'est produite au détriment d'une granulite dont tous les éléments ont été altérés à part la muscovite et le quartz. A Plémet, la roche attaquée est une diorite quartzique.

FIG. 4

Terrains éocènes du Bassin de Provins.

Chalautre : 2, 3, 3^{b}, 5, 6, 7, 8, 10, *12*. Villenauxe : *15*. Provins : *1*, 5, 15, 16, 19. SMPI

Sézanne : *17*, 18. Provins : *2*, 5, 12. Longueville : 3, 4, 5, 7, 9, *11*. SATRP

Sièges d'extractions des argiles.

223. — *Les kaolins de Cornouaille Britannique.*

Ces kaolins, ainsi que cela a déjà été exposé, sont dûs à une action hydrothermale postérieure à une action pneumatolytique sur des granites dont les feldspaths ont été décomposés et lessivés en ne laissant que des teneurs assez faibles en muscovite et en quartz; l'influnce de fumerolles fluorées postérieure à la phase magmatique a été mise en évidence par la présence dans la granulite saine enrobant le kaolin de minéraux fluorés associés à de la cassitérite.

23. — *Argiles du Bassin de Provins*

D'après Bourseau, Lemoine in Jourdain et Lanquine, les argiles plastiques du Bassin de Provins sont des formations sédimentaires appartenant au Sparnacien (Eocène inférieur). A cette période s'est installé au Sud-Est de Paris (Bassin de Provins) un immense lac alimenté par des fleuves en provenance du Massif Central, tandis que vers le Nord demeuraient des lagunes saumâtres, vestiges de la Mer Thanétienne.

Dans ce grand lac se sont accumulés des sédiments provenant vraisemblablement de l'érosion du Massif Central et constitués par des lentilles argileuses dans des formations sableuses.

Ces argiles sont dépourvues de carbonates, elles ont été charriées par des eaux douces acides qui avaient érodé et laminé des reliefs peut-être recouverts de latosols très riches en kaolinite.

L'ensemble se présente donc de façon lenticulaire et constitue une bande de terrain éocène de quelque 80 km de long orientée SO/NE d'une largeur de quelques kilomètres et d'une trentaine de mètres d'épaisseur. Les argiles de ce Bassin s'appuient sur les calcaires du Crétacé supérieur de la Champagne Pouilleuse et disparaissent en pente douce sous des calcaires oligocènes de Brie (Sannoisien) (fig. 4).

24. — *Argiles du Bassin d'Aquitaine*

La dénomination du Bassin Nord Aquitain correspond à une bande de terrains qu'on englobe sous le nom de sidérolithique (Eocène continental) qui s'étend sur quelque 150 km de long avec une quinzaine de km de large, du Lot à la rive droite de la Gironde. Cette formation repose sur des terrains secondaires crétacés s'appuyant eux-mêmes sur les assises anciennes des contreforts occidentaux du Massif Central (fig. 5).

FIG. 5

Terrains éocènes sidérolitiques du Bassin d'Aquitaine.

Détail : Bassin des Charentes.

Montguyon : 4, 5. La Gironde : 3, 4, 6. Clérac : 1, 2, 3, 4, 5.
Sièges d'extraction des argiles.

Bien que leur composition soit différente de celle des argiles du Bassin de Provins, les argiles du sidérolithique des Charentes ont une origine similaire résultant de l'érosion et de l'altération de massifs cristallins.

Il s'agit là essentiellement d'une sédimentation siliceuse (sables et argiles) formant des dépôts fluviatiles ou de ruissellement, dont la disposition en lits, couches ou lentilles est voisine de celle rencontrée dans le Bassin de Provins.

3. — STRUCTURE DES MINÉRAUX ÉTUDIÉS

Il y a intérêt à rappeler, pour mémoire, que les argiles résultent de l'association de deux unités structurales fondamentales.

31. — Tout d'abord, l'unité tétraèdre, à centre de silicium et oxygènes, $Si^{++++}\ O_4^{--}$ ayant quatre charges négatives excédentaires qui. s'associant en plan, les bases des tétraèdres reposant toutes sur le même plan et tous les sommets pointant du même côté du plan. constitue un feuillet tétraédrique $Si_4^{++++}\ O_{10}^{--}$, ayant quatre charges négatives excédentaires.

32. — L'unité structurale : octaèdres à centre d'aluminium et oxygènes $Al_2^{+++}\ O_3^{--}$ est électriquement neutre. Dans ces octaèdres, les ions O^{--} sont souvent remplacés par les oxhydriles OH^-. Cet ensemble constitue des feuillets dont la formule $Al^{+++}(OH)_3^-$ est celle de *l'hydrargillite ou gibbsite* électriquement neutre.

33. — L'association de ces deux types de feuillets peut s'effectuer de la façon suivante :

Un feuillet tétraédrique $(Si_4^{++++}\ O_{10}^{--})^{----}$ se neutralise en captant $4\ H^+$ et en donnant un feuillet $Si4^{++++}\ O_{10}^{--}\ H_4^+$ électriquement neutre qui se décompose dans les trois niveaux ioniques suivants lorsque l'on raisonne sur quatre tétraèdres associés en plan :

$(OH)_4^-$
Si_4^{++++} } électriquement neutre
O_6^{--}

Par ailleurs, le feuillet octaédrique hydrargillite $4\,[Al^{+++}(OH)_3^-]$ peut se décomposer aussi en trois niveaux ioniques :

$(OH)_6^-$
Al_4^{+++} } électriquement neutre
$(OH)_6$

Ces deux feuillets complexes associés donnent l'*halloysite*.

$$Si_4^{++++}\,O_{10}^{--}\,H_4^{+} \quad \left\{ \begin{array}{l} (OH)_4^{-} \\ Si_4^{++++} \\ O_6^{--} \end{array} \right.$$

$$4\,[Al^{+++}\,(OH)_3^{-}] \quad \left\{ \begin{array}{l} (OH)_6^{-} \\ Al_4^{+++} \\ (OH)_6^{-} \end{array} \right.$$

34. — Cette association, en éliminant 4 molécules d'H_2O entre les deux feuillets précités, donne la *kaolinite*.

$$2\,[2\,(Si^{++++}\,O_2^{--})/Al_2^{++}\,O_3^{--}/2\,(H_2^{+}\,O^{--})] \quad \left\{ \begin{array}{l} O_6^{--} \\ Si_4^{++++} \\ O_4^{--}\,(OH)_2^{-} \\ Al_4^{+++} \\ (OH)_6^{-} \end{array} \right.$$

Ce feuillet de kaolinite est électriquement neutre; il se réunit aux feuillets similaires par de faibles forces de liaison du type Van der Waals qui permettent un clivage très facile et procurent une bonne plasticité à ce minéral.

Les minéraux du type « kaolinite » se distinguent par la façon dont les feuillets de base décrits ci-avant sont empilés; ceux de la *kaolinite stricto sensu* (qui sera souvent évoquée dans cette thèse sous les dénominations abrégées de kaolinite S.S. ou de K.S.S. dans les figures) sont empilés verticalement, les uns au-dessus des autres, alors que les minéraux de la même famille, tels que la *dickite* et la *nacrite* sont empilés avec un décalage d'un feuillet sur deux et que les minéraux de type *Fire-Clay* présentent un empilement désordonné.

Ces différences d'empilement entraînent des cristallisations dans les systèmes différents : kaolinite dans le système triclinique et dickite et nacrite dans le système monoclinique ainsi que des propriétés optiques différentes permettant de reconnaître ces minéraux entre eux.

A toutes fins utiles, il est bon de noter ici, pour la suite, que l'équidistance basale de tous ces minéraux de la famille de la kaolinite est de 7 Å environ.

35. — L'*halloysite* qui est, comme rappelé au paragraphe 33, une kaolinite hydratée, présente en effet deux formes, une hydratée à 4 H_2O appelée *endellite* par les auteurs anglo-saxons et une déshydratée différente de la kaolinite à 2 H_2O, la *métahalloysite*.

Entre chaque feuillet de l'endellite existe une couche d'eau, ce qui fait que l'écart réticulaire de ce minéral atteint 10 Å. Ce minéral se déshydrate à basse température 70° et totalement à 400°.

36. — Il existe de nombreux intermédiaires entre métahalloysite et kaolinite suivant les conditions de formation de ce dernier minéral qui peut présenter toutes les variétés de cristallisation décroissante, en particulier « le fire-clay minéral », jusqu'à la forme amorphe.

Dans les diagrammes obtenus par diffraction X, ces minéraux présentent des différences caractéristiques reflétant les désordres structuraux des irrégularités d'empilement des feuillets élémentaires; à titre d'exemple, on trouvera dans la figure 6 les diagrammes comparatifs des principaux minéraux du groupe de la kaolinite rencontrés dans ce travail (la communication de ces diagrammes établis par NICOLAS est inédite).

37. — Les minéraux du groupe des *micas* sont constitués par des couches d'octaèdres à centre d'aluminium entre deux couches de tétraèdres à centre de silicium, les sommets des tétraèdres pointant vers les octaèdres.

371. — Quelquefois, un silicium sur quatre est remplacé par un aluminium dans les variétés de micas les mieux cristallisées; alors la valence déficitaire qui en résulte est compensée par des ions K qui se placent entre les feuillets assurant ainsi la liaison entre ceux-ci; enfin, certains ions oxygène sont remplacés par des oxhydriles. On distingue parmi ces micas les micas dioctaédriques (dans lesquels 2/3 des positions octaédriques seulement sont occupés par des ions trivalents) du type *muscovite* $(OH)_4\,K_2/Si_6\,Al_2/Al_4\,O_{20}$ ou $6\,SiO_2/3\,Al_2O_3/2\,H_2O/K_2O$ et les micas trioctaédriques du typpe biotite où toutes les positions octaédriques sont occupées par des ions bivalents Mg ou Fe; ainsi, dans la formule précédente, $4\,Al^{++}$ est remplacé par 6 Mg ou Fe.

372. — Quelquefois, un silicium sur six des tétraèdres est remplacé par 1 Al, ce qui caractérise les *illites* dont le rapport SiO_2/Al_2O_3 est plus élevé que celui de la muscovite et de la plupart des micas; la valence déficitaire ainsi créée est diminuée en proportion et les ions potassium qui, entre les feuillets, assurent la liaison, peuvent être remplacés par des cations Ca^{++} Mg^{++} ou H^+. Enfin, l'empilement des feuillets est beaucoup plus irrégulier que dans le cas de la muscovite et la granulométrie de ces derniers minéraux est très faible, de l'ordre de quelques microns la plupart du temps.

Il est à noter que les illites sont généralemnt des minéraux dioctaédriques mais qu'il en existe également de trioctaédriques comme la glauconie et qu'au microscope, alors qu'il est très facile de caractériser la kaolinite, l'illite est le plus fréquemment difficile à discerner.

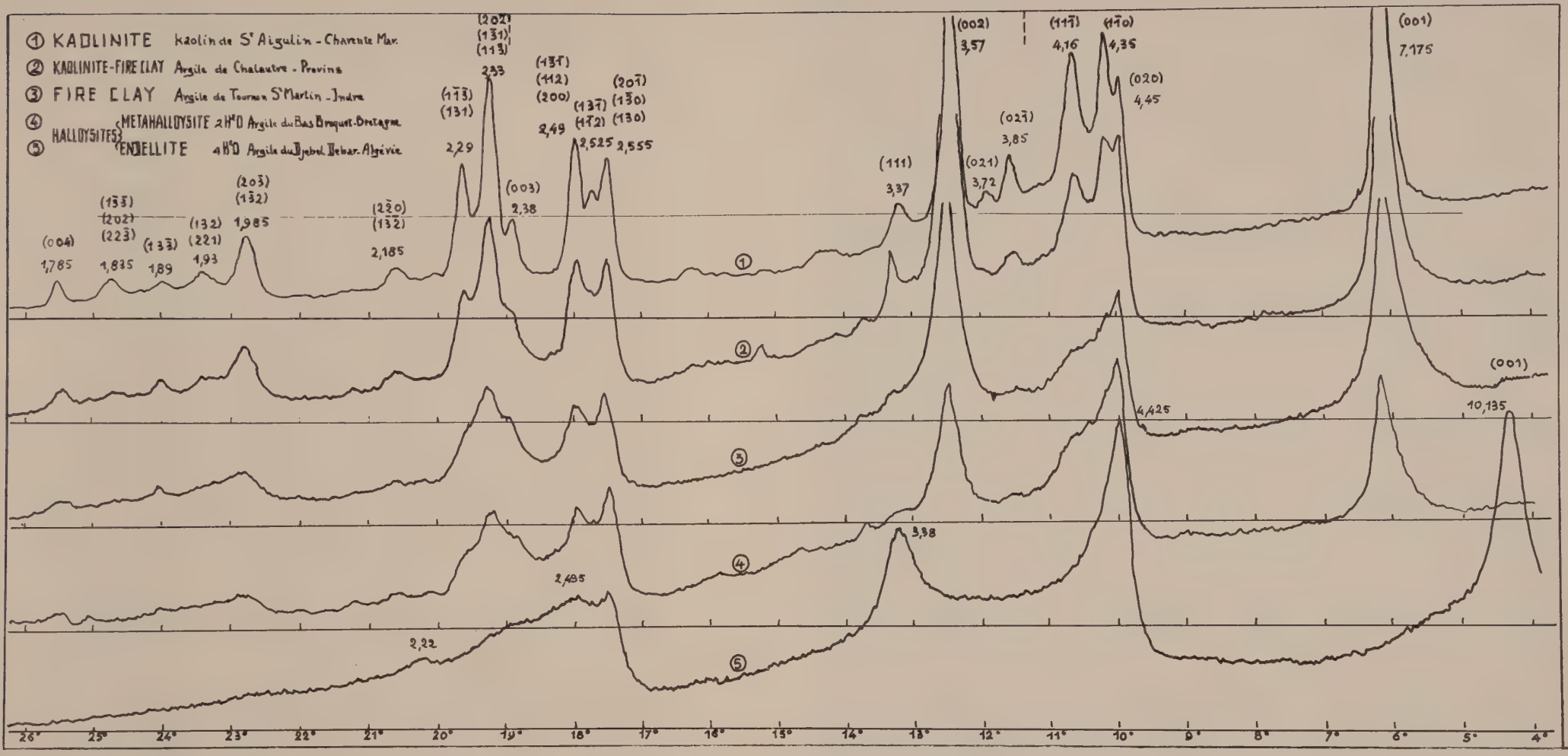


FIG. 6

Diagrammes-type : Diffraction rayons X minéraux de la famille de la kaolinite.

4. — PRINCIPE DE LA DILATOMÉTRIE ET APPAREILS UTILISÉS

Au cours de l'échauffement d'un minéral, de nombreux phénomènes de dilatation ou de retrait interviennent :

— dilatation sensiblement linéaire des solides, qui est le phénomène de base,

— retraits dus aux départs d'eau du minéral, eau interfeuillets non liée ou faiblement liée au réseau de celui-ci, eau de constitution fortement liée au réseau du minéral,

— dilatations ou retraits dus aux modifications de densité donc de volume des corps purs constituant le minéral lorsqu'il passe d'un système cristallin à un autre, par exemple transformation du quartz α en quartz β à 573°.

L'étude des variations de volume d'un minéral peut ainsi facilement être faite avec un dilatomètre classique, par exemple le dilatomètre Chevenard qui, en céramique, est un instrument de contrôle de routine très répandu et suffisant pour relever les anomalies de variations de volume d'un échantillon depuis la température ambiante jusqu'à 1 100°.

Les différents minéraux argileux les plus couramment rencontrés dans les industries de la céramique présentent des courbes de dilatation-retrait tout à fait caractéristiques faisant, pour mémoire, l'objet de la figure 7 :

— la kaolinite présente une dilatation presque continue jusqu'à 450°, puis un retrait rapide dû au départ d'eau de constitution avant 500°, retrait qui se poursuit au-delà de 600° de façon plus modérée;

— l'illite se différencie nettement de la kaolinite du fait qu'elle ne prend pas de retrait rapide au départ de l'eau de constitution, la courbe s'infléchissant seulement à partir de 600° et cela jusqu'à 750°, température à laquelle se produisent une légère dilatation jusqu'à 850° et un retrait brutal vers 900°;

— la montmorillonite, qui a une importante quantité d'eau zéolithique, possède une courbe de dilatation-retrait caractéristique

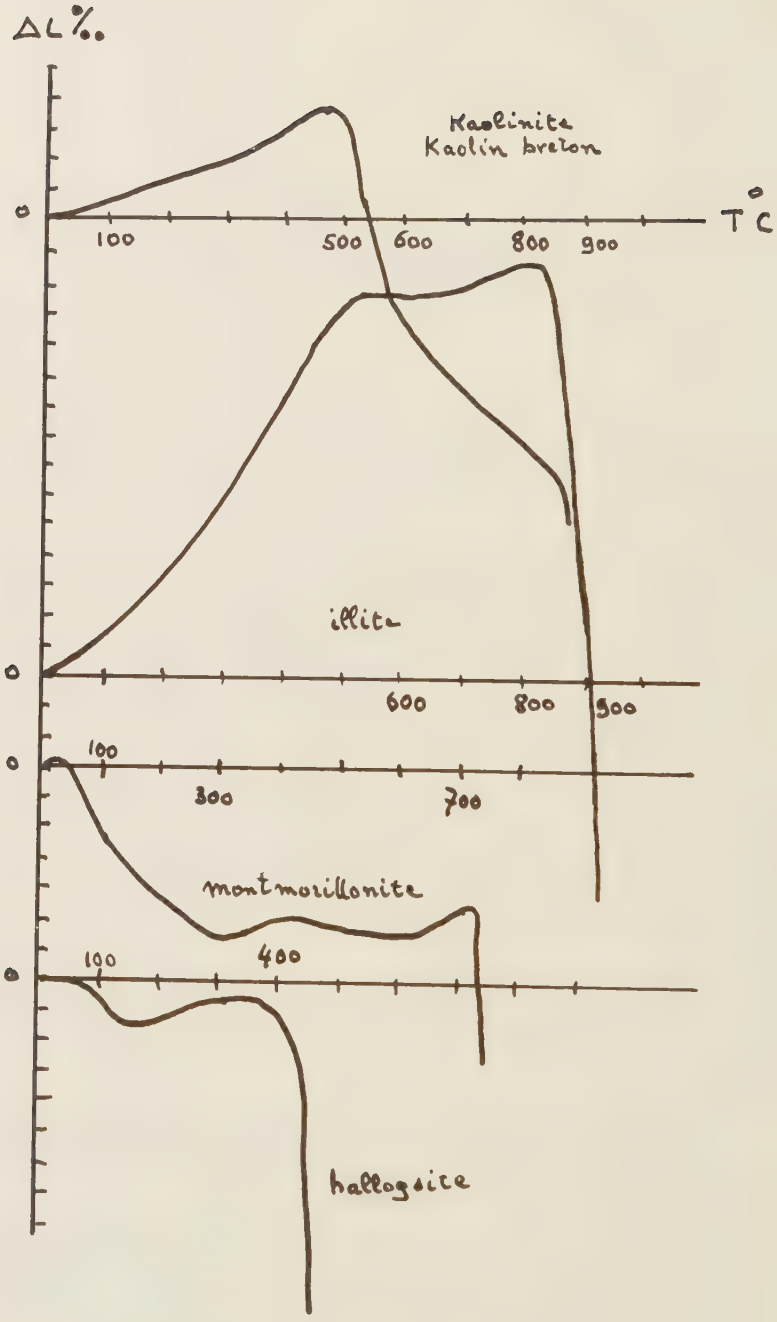


FIG. 7

Courbes - type d'analyses dilatométriques.

avec un départ rapide d'eaux interfeuillets et de constitution en dessous de 100° jusqu'à 300°, puis une dilatation continue jusqu'à 450°, un nouveau départ d'eau jusqu'à 600°, une seconde dilatation jusqu'à 750° et un retrait brutal à cette température;

— l'halloysite à 10 Å a une courbe de dilatation-retrait plus proche de celle de la montmorillonite mais toutefois très caractéristique, du fait que le retrait dû au départ d'eau interfeuillets s'effectue à basse température mais de façon modérée jusqu'à 150° puis est suivi d'une dilatation lente jusqu'à 350° pour donner finalement un retrait brutal à 450°.

Cette technique de la dilatométrie est surtout utilisée par les céramistes pour comparer, en fonction des variations de température, les variations de dimensions des pâtes céramiques et des émaux qu'elles auront à supporter, afin de ne pas produire sur les articles céramiques finaux des contraintes ou des tensions supérieures aux possibilités d'accord entre la pâte et l'émail, ce qui conduit, soit à des écaillages, soit à des tressaillages, mais cette technique est peu utilisée par les minéralogistes et très peu par les extracteurs d'argiles. C'est pourquoi, comme elle ne nécessite qu'un appareillage très simple et peu coûteux, il a semblé intéressant de chercher à l'utiliser, non seulement qualitativement mais également quantitativement pour analyser les minéraux argileux les plus couramment utilisés en céramique industrielle.

L'appareil utilisé est le dilatomètre Chevenard type 50 permettant de comparer les variations de dimensions d'un barreau de $65 \times 5 \times 5$ mm de la substance étudiée avec un barreau témoin de mêmes caractéristiques en alliage Pyros pourvu de propriétés thermiques régulières et réversibles. Les montées en température s'effectuent sur la base de 150°/heure avec, pour les expériences décrites, arrêt de la montée en température à 1 000° puisque, en l'occurrence, l'étude a dû être limitée et n'a pas été axée sur les caractéristiques présentées lors du refroidissement, bien que ces caractéristiques soient susceptibles d'être aussi intéressantes à examiner, comme cela sera précisé dans la conclusion générale de ce travail.

On peut également signaler que, si l'appareil de Chevenard a été conçu pour des métallurgistes et qu'il est utilisé tel quel par les céramistes, les courbes obtenues ne représentent pas fidèlement les caractéristiques dilatométriques des minéraux argileux expérimentés; en effet, la comparaison des dilatations de ces minéraux est effectuée avec les dilatations d'un barreau métallique de Pyros dont la capacité calorifique n'est pas la même, ce qui peut conduire à de légères différences de température entre le barreau de Pyros qui sert à régler la montée en température et le barreau du minéral argileux étudié, mais ceci n'a pas d'importance dans l'étude en question pusqu'il s'agit de comparer entre eux différents minéraux et non d'obtenir leurs caractéristiques absolues de dilatation.

Il n'a pas été jugé nécessaire dans ce travail de préciser les conditions de fonctionnement du dilatomètre Chevenard, cet appareil étant maintenant connu et utilisé dans tous les laboratoires. Son schéma fait toutefois, pour mémoire, l'objet de la figure 8.

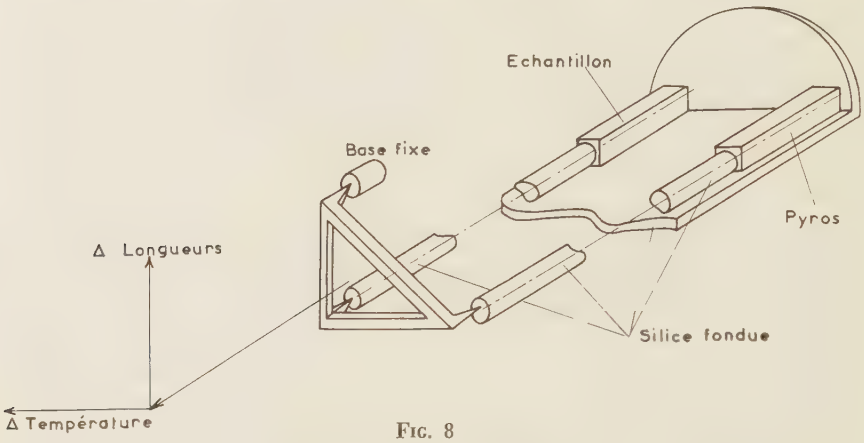


FIG. 8

Dilatomètre Chevenard.
Montage direct · Schéma.

Le but de cette thèse est de montrer qu'avec cet appareil classique fonctionnant à des températures basses (inférieures à 1 000°), il est possible de trouver une méthode de dosage quantitatif ou semi-quantitatif des impuretés mêlées à un minéral de base tel que la kaolinite.

Bien entendu, pour les essais comparatifs faisant l'objet de cette étude, toutes les conditions d'expérimentation ont été les mêmes. En particulier, lors de la confection des éprouvettes de dilatométrie, il a été tenu compte de la nécessité de ne pas orienter les matériaux examinés; en effet, les constituants de ces minéraux ont des caractéristiques dilatométriques différetes suivant leurs différents axes de cristallisation; il s'ensuit que, par exmple, les résultats obtenus sur des éprouvettes prises parallèlement ou perpendiculairement au plan de sédimentation de ces minéraux, sont très différents.

De même, pour les mélanges synthétiques faisant l'objet de cette étude, s'ils ont été effectués dans les mêmes conditions et avec le plus grand soin, ils n'ont cependant pas été effectués en broyeur à boulets, à sec ou par voie humide, afin de ne pas détériorer la structure cristalline des différents constituants des minéraux étudiés et, ainsi, de ne pas obtenir des renseignements dilatométriques erronés.

5. — ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES KAOLINS

51. — Les échantillons étudiés sont des échantillons prélevés sur des lots fournis par les extracteurs aux industriels céramistes; ils n'ont donc pas été traités au laboratoire en vue d'éliminer les dernières impuretés. Dans tous ces kaolins, le fond argileux est constitué par de la kaolinite *stricto sensu* (K.S.S.).

52. — *Kaolin de Cornouaille Britannique.*

Ces kaolins, communément appelés China Clay, ont comme principale impureté le mica muscovite dont la teneur, suivant les échantillons, est de l'ordre de 7 à 13 %. En effet, en estimant que le K_2O présent dans ces échantillons l'est sous forme de muscovite, les pourcentages de ce minéral peuvent donc être déterminés et le reliquat de l'analyse chimique en SiO_2 et en Al_2O_3 combinés sous forme de kaolinite S.S. + quartz libre donne la teneur en quartz libre qui est de l'ordre de 1 à 3 %. C'est ainsi que l'échantillon le plus pur de la série étudiée contient environ 7,5 % de mica muscovite, 91 % de kaolinite, 1 % de silice libre (quartz) et 1 % d'impuretés diverses.

Les analyses chimiques et les courbes de dilatation des échantillons étudiés figurent au tableau I et à la figure 9.

La présence de mica a pour effet de remonter la courbe de dilatation de la kaolinite S.S. en freinant le retrait à partir de 600°, la décomposition du mica s'accompagnant d'un important gonflement; il apparaît que, d'une façon générale, plus la teneur en muscovite croît, plus la courbe de dilatation est relevée à partir de 600°.

Les courbes comparatives obtenues par thermogravimétrie sur ces échantillons sont moins caractéristiques.

Comme le prouve la figure 10, elles ne montrent pas de corrélation entre d'une part la teneur croissante en muscovite et d'autre part

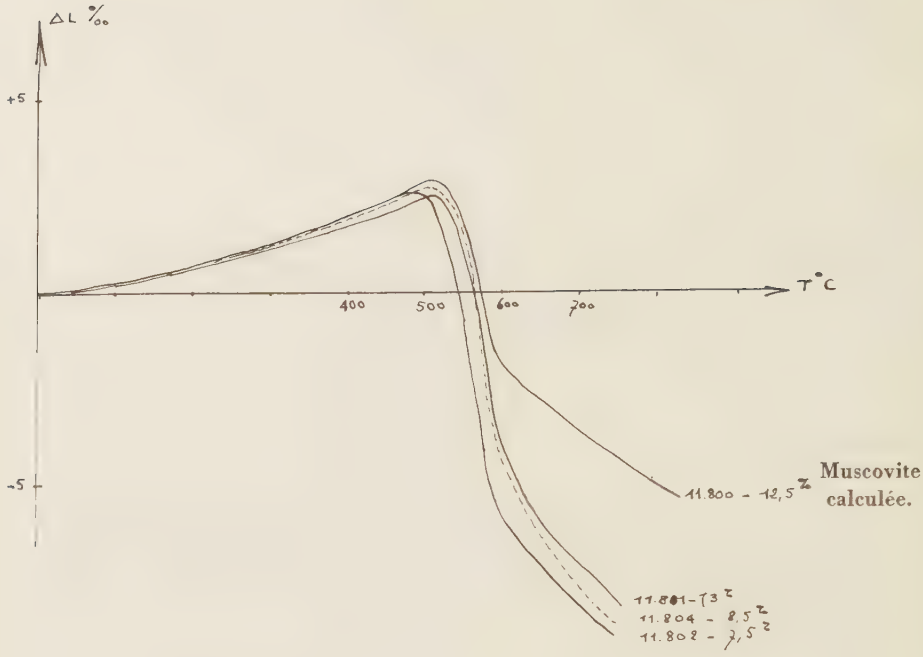


FIG. 9

China Clays - Kaolins anglais.

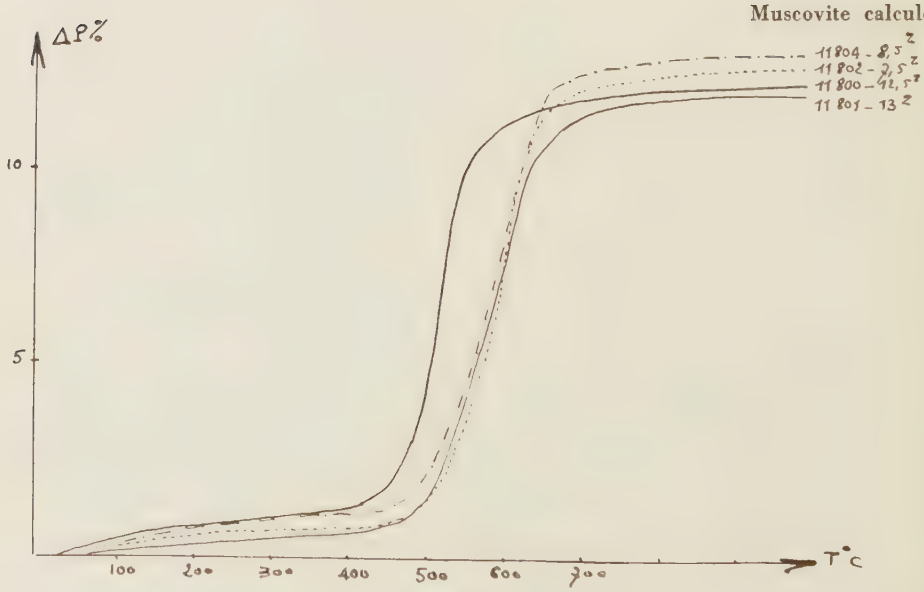


FIG. 10

China Clay - Kaolins anglais.

TABLEAU I

China Clays — Kaolins anglais

N°	P.F.	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Total	% < 2,5 µ	% Musc. calc.
11 800	12	47,34	38,3	0,06	0,28	0,32	0,56	1,48	0,10	100,44	37,7	12,5
11 801	11,8	47,48	38,14	0,08	0,36	0,40	0,56	1,50	0,10	100,42	55	13
11 802	12,7	47,1	38,9	0,04	0,32	0,16	0,40	0,90	0,06	100,58	88,1	7,5
11 804	12,75	46,7	38,5	0,13	0,49	0,14	0,38	1,03	0,08	100,20	70,4	8,5

TABLEAU II

Kaolins de Bretagne

N°	Origine	P.F.	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Total	% < 2,5 µ	% Musc. calc.
11 465	PLOEMEUR (Morbihan)	12,3	46,9	38,2	0,33	0,97	0,28	0,20	1,25	0,19	100,62	22,6	10,5
11 456	»	12,3	46,2	38,4	0,38	0,78	0,20	0,14	0,96	0,10	99,46	30,6	8
11 457	»	12,57	47,2	38	0,18	0,85	0,20	0,18	1,03	0,10	100,31	33,8	8,5
11 458	»	13,03	46,13	38,8	0,20	0,69	0,22	0,15	0,77	0,08	100,07	41,5	6,5
15 765	PLEMET (C. du N.)	11,47	48,6	36,6	0,32	1,28	0,17	0,22	1,77	0,10	100,53	23,2	15
15 771	»	11,8	47,7	37,3	0,34	1,28	0,27	0,15	1,47	0,09	100,40	27,4	12
14 236	GUISCRIFF (Morbihan)	10,89	47,84	36,8	0,2	1,15	0,32	0,10	1,97	0,57	99,84	23,8	16,5

les températures de perte brutale de poids aux environs de 500° ou les pourcentages de perte de poids auxquels se réalisent les paliers de stabilisation.

53. — *Kaolins de Bretagne.*

Trois gisements ont été étudiés : Ploemeur et Guiscriff dans le Morbihan et Plémet dans les Côtes-du-Nord.

Les analyses chimiques de ces échantillons figurent au tableau II.

Dans tous ces kaolins, l'impureté principale est encore le mica muscovite.

Pour les kaolins de Ploemeur, les courbes de dilatation faisant l'objet de la figure 11 présentent la même allure générale que les courbes de dilatation des China Clays avec un relèvement du même ordre de la courbe de dilatation à partir de 600°.

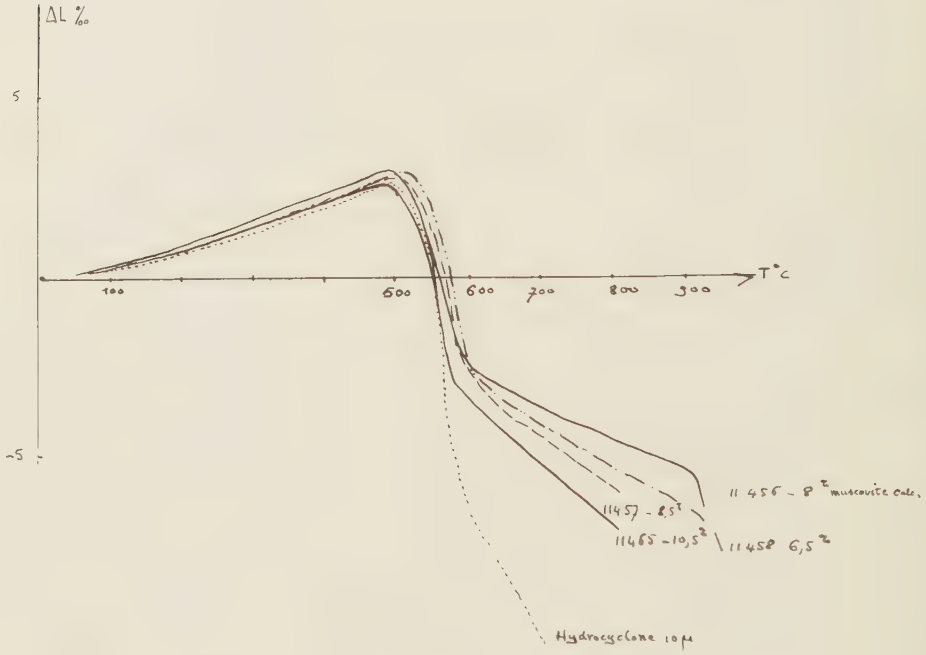


Fig. 11
Kaolins de Plœmeur.

L'analyse rationnelle des échantillons effectuée comme précédemment indique la teneur calculée en muscovite mais il n'y a pas de

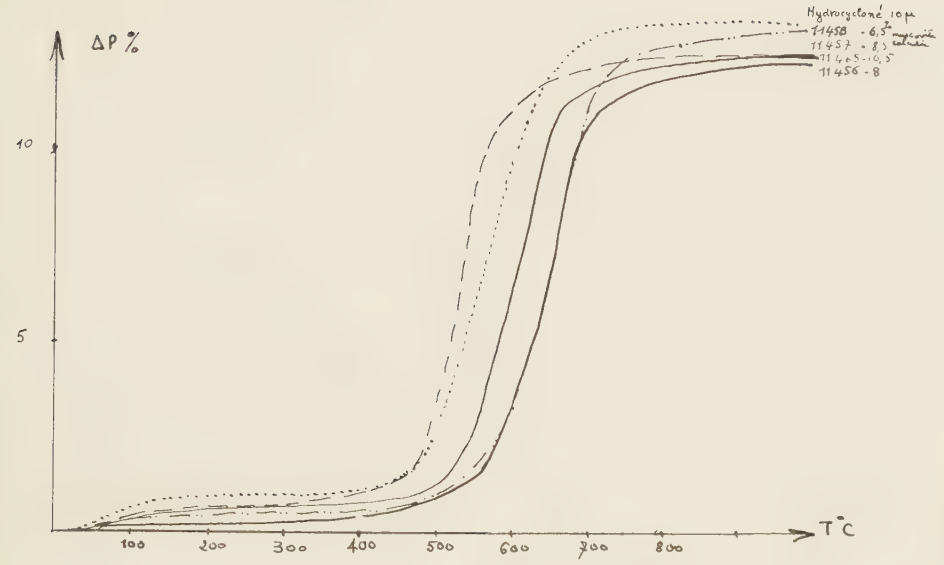
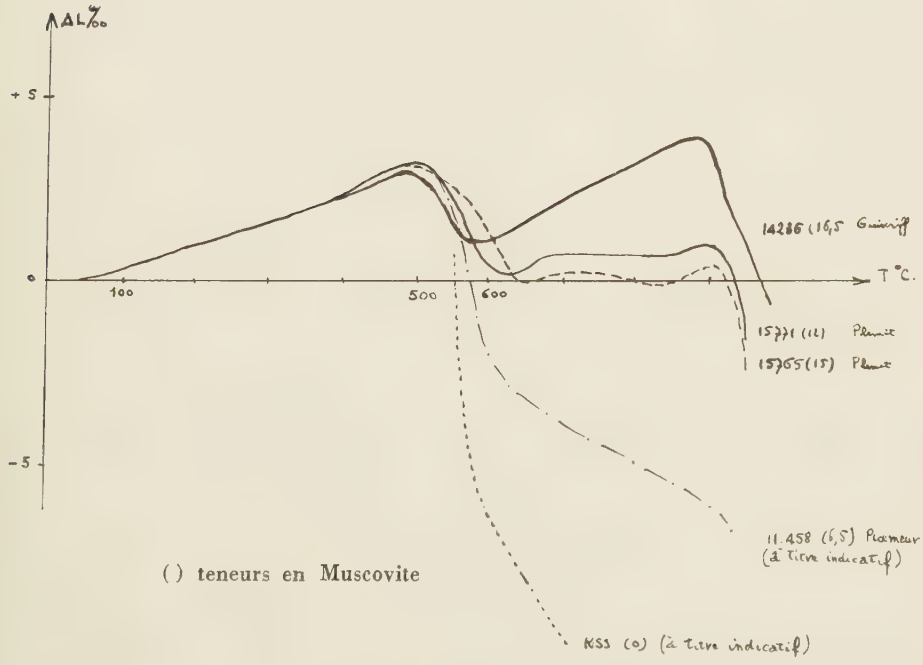


FIG. 12
Kaolins de Plœmeur.



( ) teneurs en Muscovite

FIG. 13
Kaolins de Plemet et Guiscriff.
Dilatométrie.

corrélation entre la teneur en muscovite calculée et le relèvement de la courbe de dilatation au-delà de 600°.

A titre indicatif, sur cette figure 11, a été indiquée la courbe de dilatation d'un kaolin de Ploemeur hydrocycloné à 10 µ, qui sera souvent pris comme référence dans la suite de l'étude. La courbe de ce kaolin, très proche de la courbe de la kaolinite S.S., montre bien une élimination quasi-totale des micas.

De même, les courbes de thermogravimétrie effectuées sur ces kaolins et qui font l'objet de la figure 12 ne montrent pas de corrélation entre la teneur en mica et les commencements de perte de poids.

Les kaolins de Plémet et surtout de Guiscriff ont des courbes de dilatation très différentes du fait du relèvement considérable de la courbe de dilatation à partir de 600°, comme indiqué à la figure 13.

Pour ces kaolins qui contiennent effectivement un pourcentage de muscovite calculé beaucoup plus important, si le relèvement de la courbe est, en gros, fonction de la teneur en muscovite, il ne semble pas qu'il y ait corrélation absolue entre ce relèvement et les teneurs

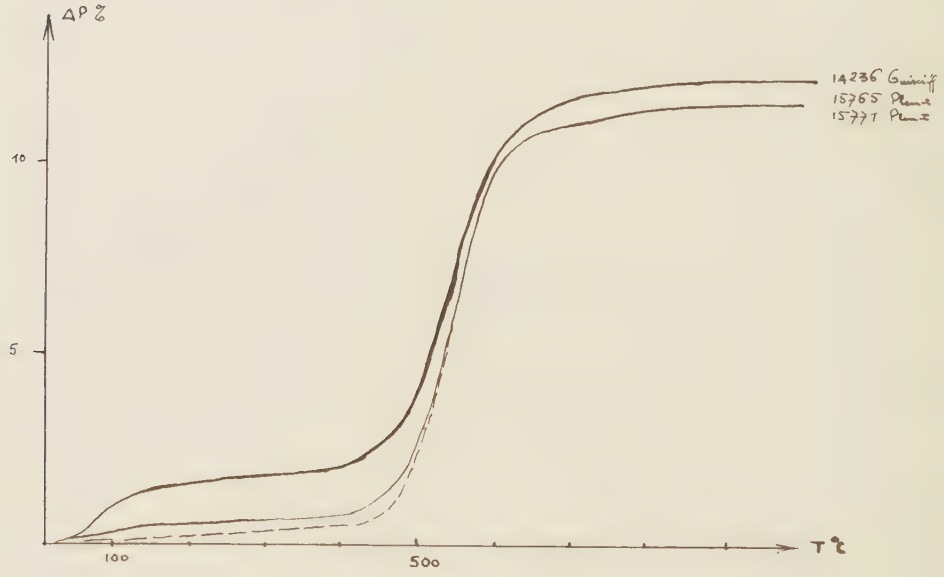


Fig. 14
Kaolins de Plemet et Guiscriff.
Thermogravimétrie.

en muscovite. La figure 14 donne les courbes d'analyse thermogravimétrique de ces échantillons et montre que, d'une façon générale, la courbe de l'échantillon le plus chargé en muscovite recouvre les courbes des échantillons ayant les teneurs les moins importantes.

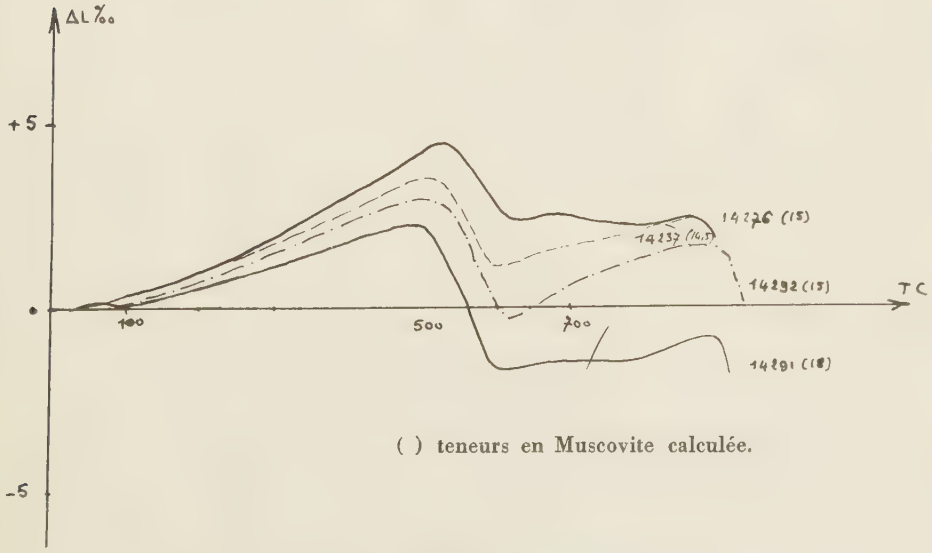
En supposant la potasse sous forme de mica muscovite, l'analyse rationnelle des échantillons les plus purs serait la suivante :

	Ploemeur 11 458	Plémet 15 771	Guiscriff 14 236
Mica muscovite	6,5 %	12 %	16,5 %
Kaolinite	91,5	83	76
Silice libre quartz	0,5	3	4
Divers	1,5	2	3,5

Pour ces trois échantillons, le redressement des courbes de dilatation présente une corrélation très nette avec l'augmentation des teneurs en mica muscovite.

54. — *Kaolins de l'Allier.*

Les teneurs de ces kaolins en mica muscovite, qui est l'impureté principale, sont égales ou supérieures aux teneurs correspondantes des kaolins de Plémet et de Guiscriff. Les courbes de dilatation de ces kaolins sont également très relevées à partir de 600° mais aussi dans



( ) teneurs en Muscovite calculée.

Fig. 15
Kaolins de l'Allier.
Dilatométrie.

TABLEAU III

Kaolins de l'Allier

N°	Origine	P.F.	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Total	% < 2,5 µ	% Musc. calc.
14 276	BEAUVOIR (Allier)	11,23	48,8	37,35	tr.	0,25	0,34	0,12	1,80	0,04	99,93	40	15
14 277	»	11,5	46,96	38,4	»	1,20	0,42	0,18	1,76	0,05	100,47	30	14,5
14 291	LES COLETTES (Allier)	12,18	46,4	38,4	0,01	0,59	0,18	0,17	2,11	0,14	100,18	15,2	18
14 292	»	12,19	45,5	38,54	0,01	1,05	0,20	0,17	1,78	0,13	99,57	21,5	14,5

la zone de températures comprise entre 200 et 500° comme indiqué dans la figure 15.

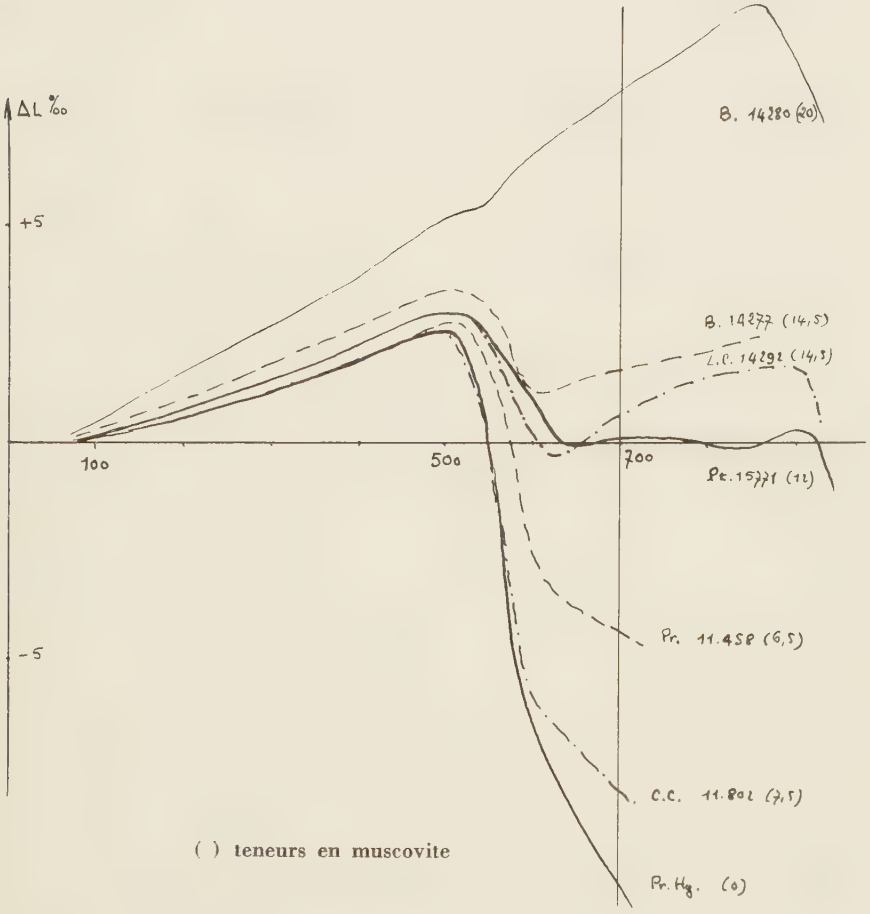


Fig. 16
Kaolins types.
Dilatométrie.

B. = Beauvoir, L.C. = Les Colettes, Pt. = Plemet, Pr. = Plœmeur, C.C. = China Clay, Pr. Hg. = Plœmeur hydrocyclone.

Les analyses chimiques de ces kaolins figurant au tableau III montrent qu'avec l'hypothèse consistant à attribuer K_2O au mica muscovite, l'analyse rationnelle de ces échantillons est la suivante :

	Beauvoir 14 277	Les Colettes 14 292
Mica muscovite	14,5 %	14,5 %
Kaolinite	82	83
Silice libre quartz	1,5 (2 % par R.X.)	—
Divers	2	2,5

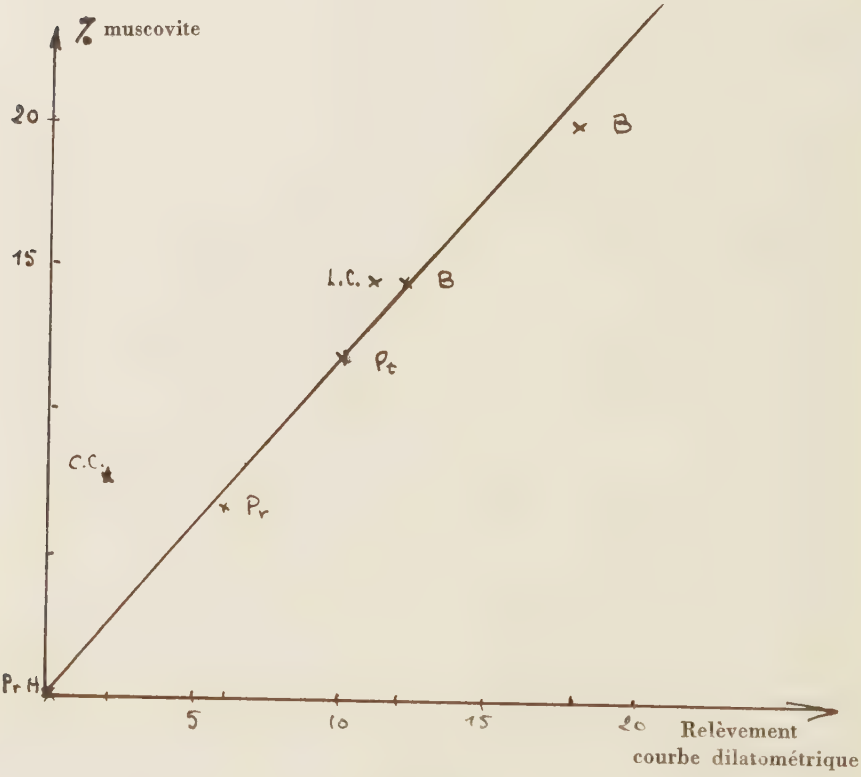


Fig. 17

Kaolins types.

Corrélation { Teneur en muscovite
Relèvement courbe dilatométrique à 700 °C.

B = Beauvoir
L.C. = Les Colettes
Pt = Plemet
Pr = Plœmeur
C.C. = China Clay
Pr H = Plœmeur hydrocyclone.

55. — *Conclusion.*

Les échantillons industriels de kaolin étudiés renferment tous une assez forte proportion d'impuretés dont la principale est le mica muscovite, le quartz n'étant par contre qu'en faible proportion, inférieure ou égale à 2 %.

Les teneurs en mica muscovite calculées d'après l'analyse chimique ne permettent pas d'expliquer en totalité l'allure des courbes dilatométriques, car certaines inversions dans le classement de ces courbes en fonction des teneurs en mica peuvent être remarquées, comme indiqué dans la figure 16.

Pourtant, il existe indiscutablement une corrélation générale entre cette teneur calculée en mica muscovite et le relèvement de la courbe dilatométrique au-delà de 500° (fig. 17).

Sur ces graphiques, à titre comparatif, ont été également portées la courbe de kaolin hydrocycloné de Ploemeur se rapprochant de la courbe de kaolinite S.S. ainsi qu'une courbe de dilatation donnée à titre comparatif d'un échantillon de kaolin de Beauvoir n° 14 280 contenant 20 % de muscovite et 14 % de quartz.

6. — ÉTUDE GÉNÉRALE DU BASSIN DE PROVINS

61. — *Comparaison des fonds argileux des différents gisements du Bassin de Provins.*

La comparaison des diagrammes de diffraction aux rayons X sur les fractions fines des échantillons caractéristiques des différents gisements du Bassin de Provins montre que, suivant les raies retenues, une classification peut être établie allant, suivant les gisements, d'une kaolinite bien cristallisée se rapprochant de la kaolinite S.S. au fireclay mal cristallisé, avec des intermédiaires possibles entre ces deux type de kaolinite (tableau IV).

La comparaison des courbes de dilatation (fig. 18) des échantillons de différents gisements, choisis en raison de leur pureté, puisque la teneur en quartz plus celle des minéraux micacés est inférieure à 5 %, montre que :

— le comportement des différents échantillons entre 20 et 250° est très variable avec une tendance plus ou moins accusée à un infléchissement de la courbe entre 100 et 200° qui s'explique par un départ d'eau provoquant un retrait (ce qui est également décelé par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle) ; toutefois, la quantité d'eau libérée varie sensiblement d'un échantillon à l'autre;

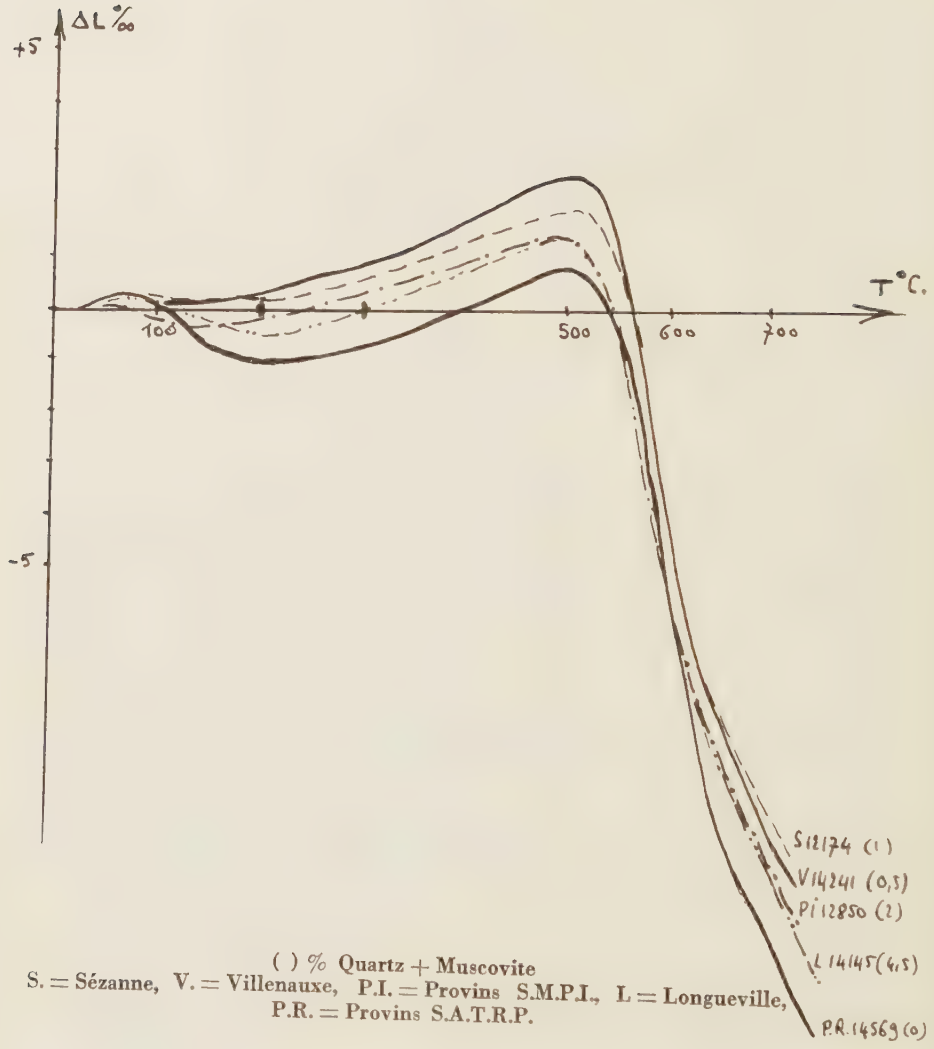
— en faisant abstraction de ces départs d'eau, les courbes des cinq échantillons de base sont pratiquement identiques, ce qui se vérifie en prenant comme origine commune de ces courbes la température de 250°;

— enfin, la courbe type ainsi obtenue est très voisine des fractions fines du kaolin de Ploemeur, pris comme kaolinite S.S.

En conclusion, il semble bien que le minéral de base de ces argiles se comporte à la dilatation, après 200°, comme une kaolinite S.S.

TABLEAU IV

N°	Gisement	Type d'après les raies 2,30 - 2,35 - 2,39	Type d'après les raies 4,17 - 4,36 - 4,47	Classement final
10 473	Chalautre	Kaolinite type K.S.S.	Kaolinite type K.S.S.	Kaolinite type K.S.S. moyennement cristallisée
14 241	Villenauxe	comme pour 10 473 mais en moins net	comme pour 10 473 mais mais en moins net	Kaolinite avec tendance vers le fire-clay
12 850	Provins S.M.P.I.	comme pour 14 241 mais en moins net	comme pour 14 241 mais mais en moins net	type intermédiaire entre kaolinite et fire-clay
12 174	Sézanne	comme pour 12 850 mais en moins net	type fire-clay	type fire-clay avec tendance vers la kaolinite
14 569	Provins S.A.T.R.P.	comme pour 12 174 mais en moins net avec tendance au fire-clay	comme échantillon 12 174	comme échantillon 12 174
14 145	Longueville	type fire-clay	type fire-clay	fire-clay



( ) % Quartz + Muscovite
S. = Sézanne, V. = Villenauxe, P.I. = Provins S.M.P.I., L = Longueville, P.R. = Provins S.A.T.R.P.

Fig. 18
Bassin de Provins - Fonds argileux des différents gisements.

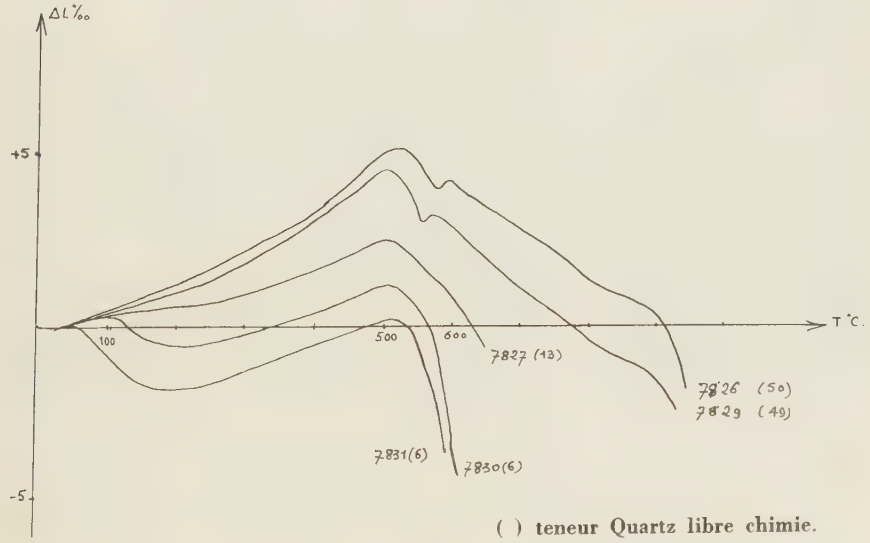
62. — *Gisement de Chalautre.*

Dans le tableau V ont été rassemblées les analyses chimiques partielles des échantillons étudiés dans ce gisement.

Tableau V

N°	Pourcentage en quartz Analyse chimique	Pourcentage en Fe_2O_3 Analyse chimique
7 826	50	1,06
7 829	49	1,2
7 827	13	1,3
7 830	6	1,7
7 831	6	6

Sur la figure 19 sont rassemblées les courbes de dilatation de ces échantillons.



( ) teneur Quartz libre chimie.

Fig. 19
Provins Chalautre.
Dilatométrie.

L'examen de ce tableau et de ces courbes montre que :

— le quartz n'est pas la seule impureté puisque, en particulier, l'oxyde de fer existe en proportions non négligeables,

— les courbes s'étalent bien dans l'ordre des teneurs en quartz mais non proportionnellement à ces teneurs.

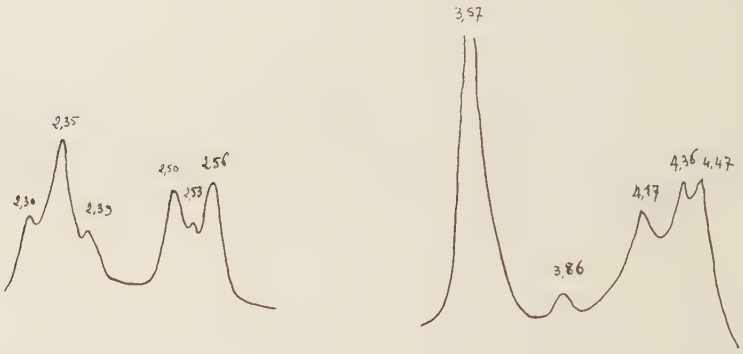


FIG. 20

Diagramme diffraction rayons X - Provins Chalautre 7830 ou 10473.

Fractions fines.

Type kaolinite 5.5. Distances réticulaires

L'examen aux rayons X d'une fraction fine d'un échantillon de ce gisement (courbe faisant l'objet de la figure 20) montre la présence de pics caractéristiques de la kaolinite S.S. et les photographies au microscope électronique de ce minéral montrent une très bonne cristallisation (fig. 21).

63. — *Gisement de Villenauxe*

L'examen des analyses chimiques des échantillons de ce gisement montre que, si la teneur en muscovite est comprise entre 3 et 8 %, par contre la teneur en quartz, qu'elle soit calculée ou qu'elle soit obtenue par rayons X, varie dans des proportions beaucoup plus grandes de 1 à 45 % (tabl. VI).

Sur la figure 22 sont reportées les courbes de dilatation de ces différents échantillons.

Il existe indiscutablement un relèvement de la courbe en fonction de la teneur en quartz et une certaine corrélation entre la teneur en quartz et le relèvement (fig. 23).

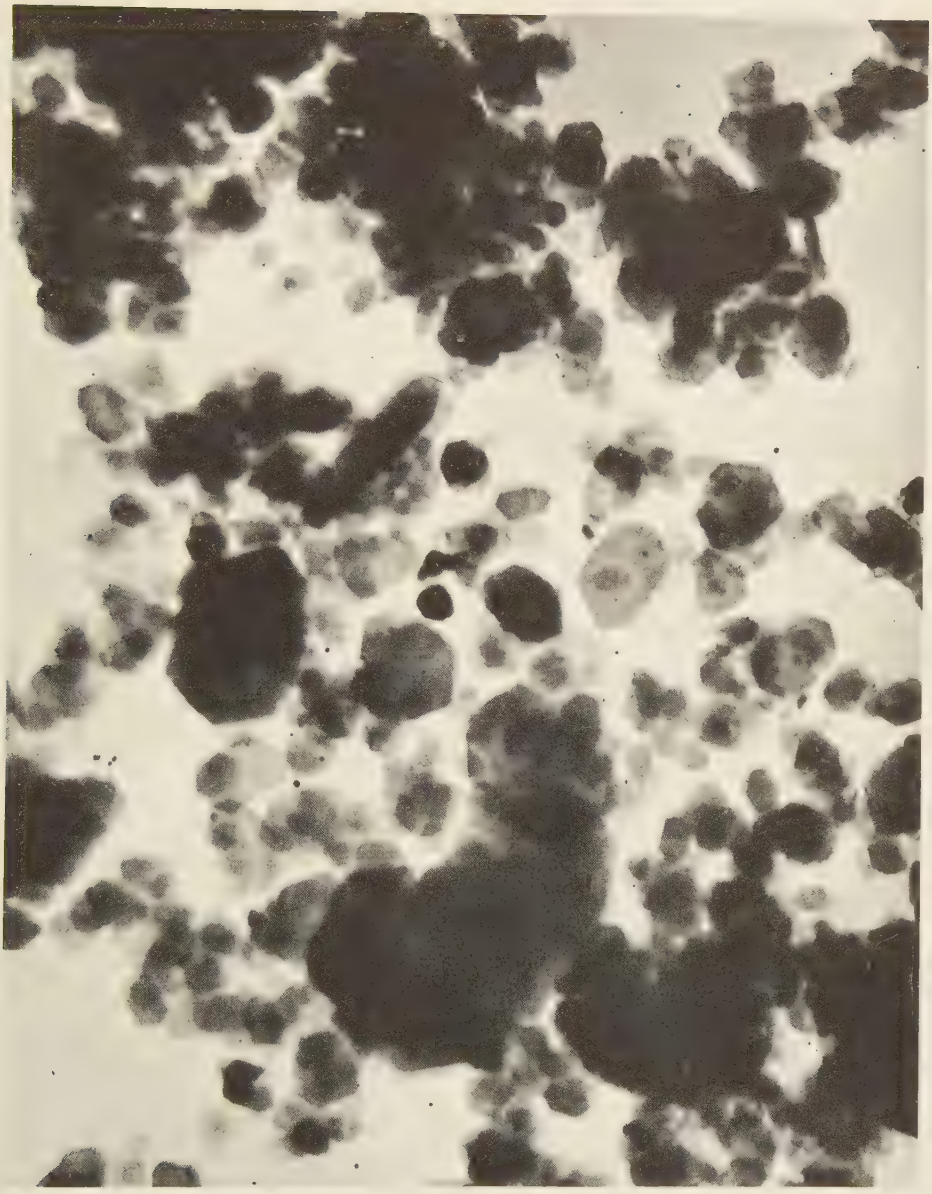


Fig. 21

Argile de Chalautre n° 10473.

Diffraction X : Fire-clay métahalloysite bien cristallisé.
Les cristaux de kaolinite sont, pour la plupart, nettement inférieurs au micron et ont conservé leurs arêtes vives.

TABLEAU VI

Bassin de Provins - Gisement de Villenauxe

N°	P.F.	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Total	% < 2,5 µ	% Q. R.X.	Ident. R.X.	% Q. calc.	% Musc. calc.	% Q+M calc.
14237	9,36	60,04	26,57	1,50	1,25	0,66	—	0,36	0,08	99,82	70	22,5	FC/K	28	3	31
14238	10,79	53,85	31,3	1,02	1,18	0,39	0,09	0,87	0,13	99,62	78	13,5	»	17	8	25
14239	10,5	58	27,8	1,48	1,29	0,38	—	0,55	0,11	100,11	55	20,5	»	25	5	30
14240	7,36	69,65	20,3	1,11	0,71	0,72	—	0,39	0,10	100,34	50,5	31	»	45	4	49
14241	14	44,9	37,2	1,69	1,61	0,41	—	0,09	0,18	100,08	69	tr.	K/FC	0,5	—	0,5
14241*b*	11,8	51,7	33,1	1,27	1,32	0,33	0,02	0,49	0,07	100,10	68	13,5	»	12,5	4	16,5

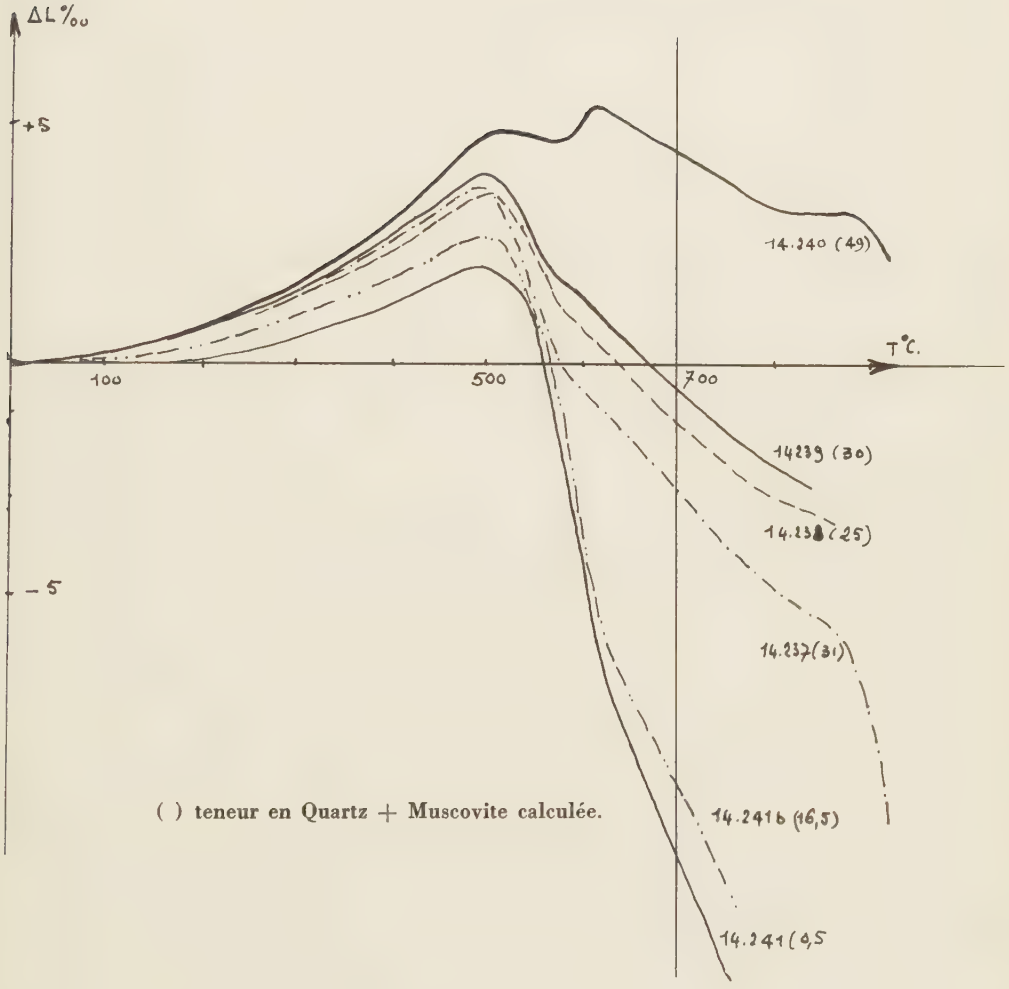


FIG. 22
Provins - Villenauxe.
Dilatométrie.

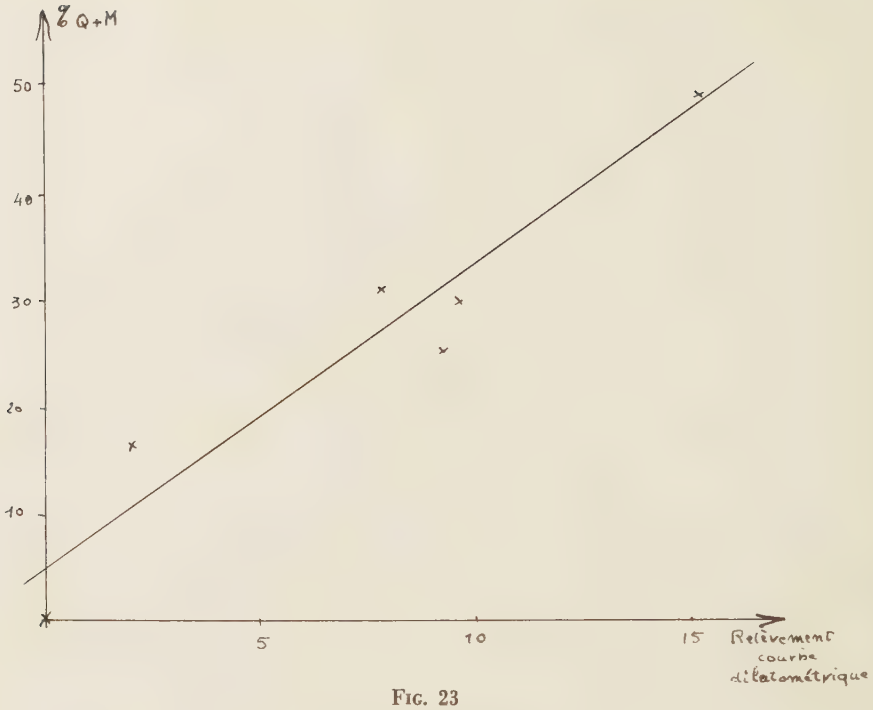
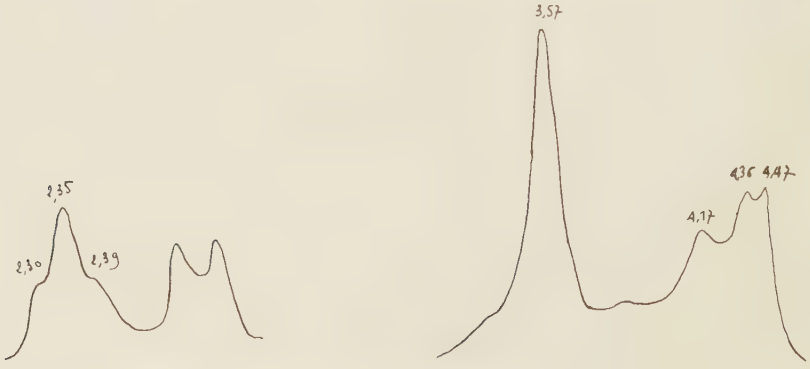


FIG. 23

Provins - Villenauxe

Corrélation { Teneur en quartz + muscovite
Relèvement courbe dilatométrique
700 °C.



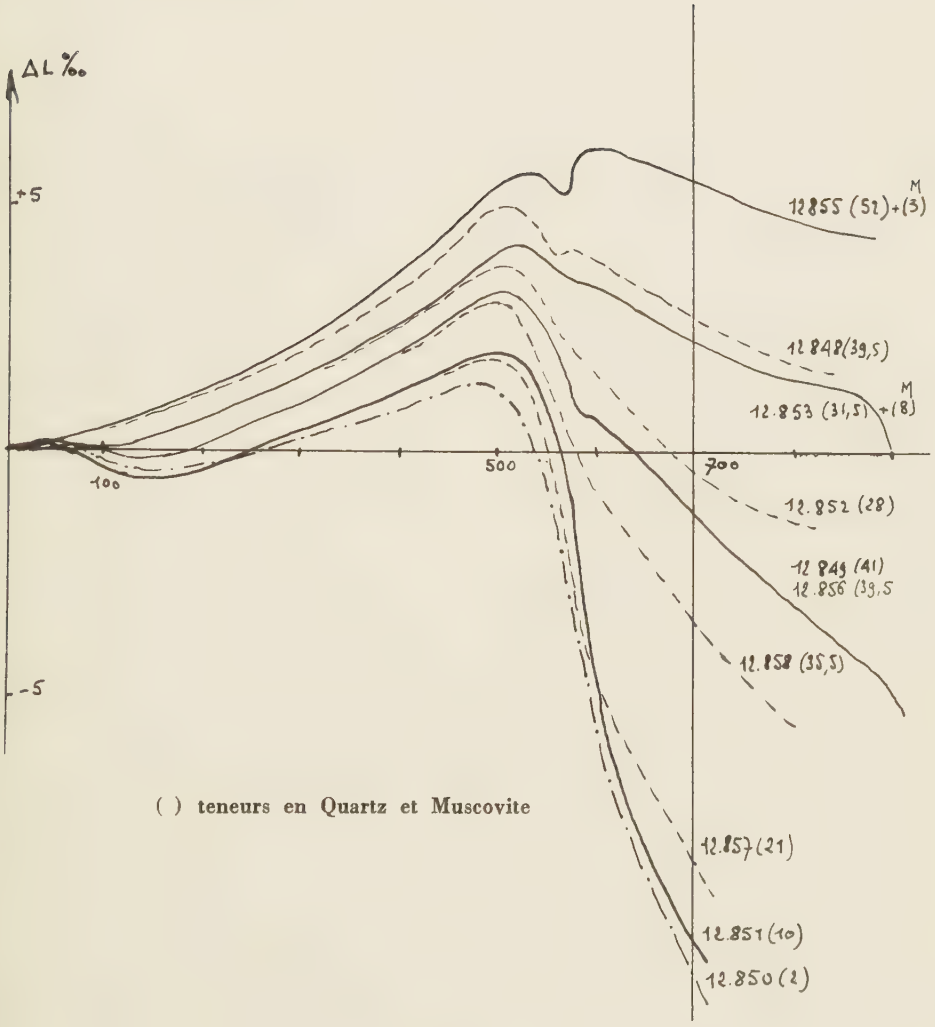
type kaolinite fireclay - distances réticulaires

FIG. 24

Diagramme diffraction rayons X

Provins - Villenauxe

14241



( ) teneurs en Quartz et Muscovite

FIG. 25
Provins - S.M.P.I.
Dilatométrie

La figure 24 sur laquelle sont portées des courbes de diffraction des rayons X de ces échantillons est très comparable à la figure afférente aux argiles de Chalautre avec cependant un affaissement des pics aussi bien dans les raies 2,35 que 4,36.

64. — *Gisement de Provins S.M.P.I.*

Le tableau VII comportant les analyses chimiques montre que ces argiles ont très généralement une teneur insignifiante en muscovite mais que, par contre, leur teneur en quartz est très variable, allant de 2 à plus de 50 %.

La figure 25 sur laquelle ont été portées les courbes de dilatation de ces différentes argiles montre qu'il y a une relation très nette entre la teneur en quartz et le relèvement des courbes de dilatation, la corrélation entre ces deux fonctions étant marquée comme indiqué dans la figure 26.

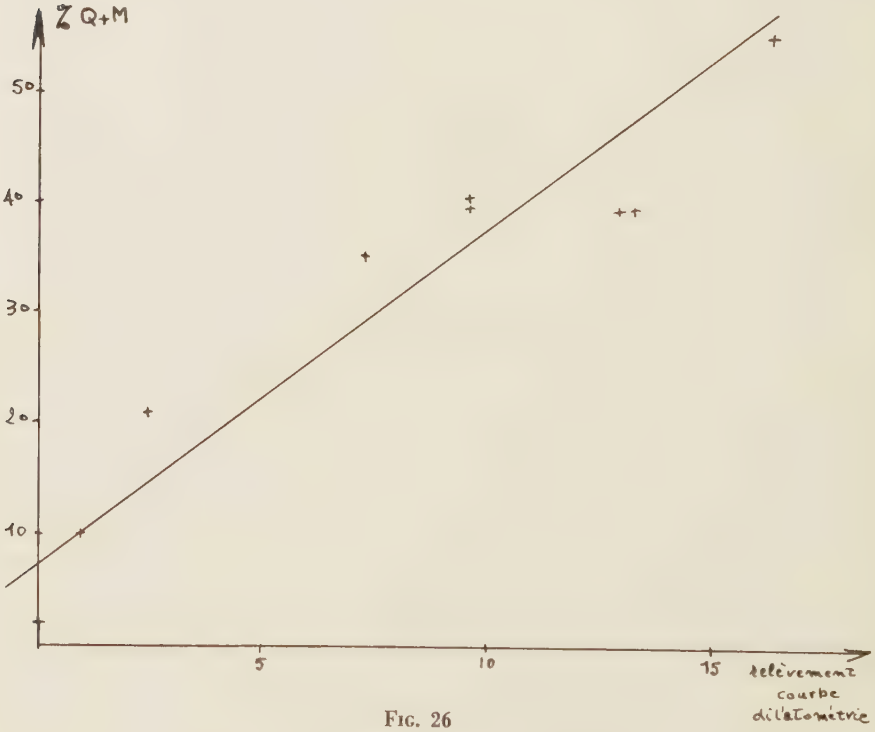


Fig. 26

Provins - S.M.P.I.

Corrélation { Teneur en Quartz + Muscovite
Relèvement courbe dilatométrique
700 °C.

Tableau VII

Argiles de Provins (S.M.P.I.)

N°	P.F.	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Total	% < 2,5 µ	% Q. R.X.	Ident. R.X.	% Q. calc.	% Musc. calc.
12 848	7,8	65,9	22,4	1,78	0,98	0,48	0,11	0,21	0,09	99,75	61	39,5	—		
12 849	7,7	66,3	21,1	2,86	1,18	0,55	0,11	0,06	0,04	99,90	69,5	41	—		
12 850	14,06	45,5	36,8	1,57	1,27	0,44	0,11	0,07	0,02	99,84	89,8	Kaolinite	avec q.q. caractère Fire-Clay	2	—
12 851	13,46	49,6	33,7	1,16	0,92	0,58	0,12	0,02	0,02	99,58	90			10	—
12 852	8,94	63	23,68	1,71	1,34	0,48	0,15	0,21	0,09	99,60	61,5			28	—
12 853	8,63	61,7	25,5	1,23	1,15	0,55	0,31	0,89	0,11	100,07	65,5			31,5	8
12 854	13,65	47,9	35	1,91	1,44	0,45	0,06	0,06	0,07	100,54	85	4		6	—
12 855	6,19	73	17,9	1,41	0,77	0,35	0,12	0,37	0,08	100,19	59	47,5		52	3
12 856	8,01	66,3	22,56	1,17	1,13	0,75	0,01	0,04	0,03	100,00	64,5	34,5		39,5	—
12 857	11,8	55,3	29,3	1,91	1,18	0,57	0,04	0,05	0,04	100,19	75	19	Anatase	21	—
12 858	9,1	62,9	23,2	2,3	1,36	0,52	0,02	0,10	0,04	99,54	67	33,5		35,5	—

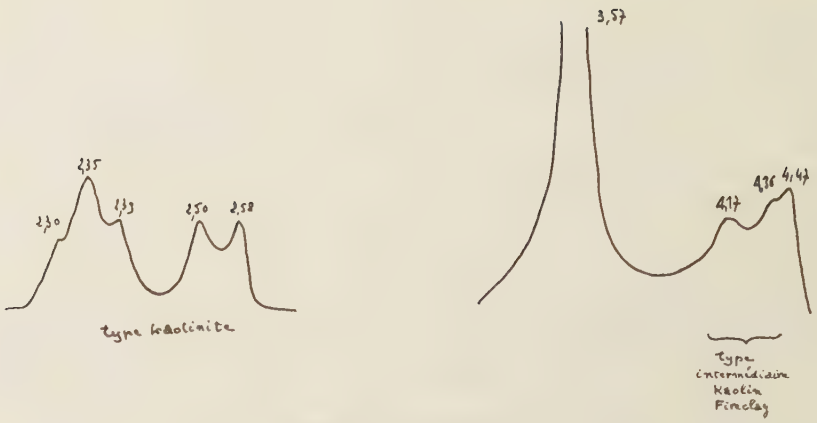


FIG. 27
Diagramme diffraction rayons X
Provins - S.M.P.I.
12 850

Enfin, la figure 27 donnant les diagrammes de diffraction des rayons X montre que, dans le domaine des raies 2,35, le diagramme de rayons X rappelle la kaolinite S.S., tandis que dans les raies 4,36 il y a un amollissement des pics caractéristiques du type intermédiaire fire-clay-kaolinite. La microscopie électronique (fig. 28) confirme les remarques précédentes.

65. — *Gisement de Sézanne*

Le tableau VIII contient des analyses chimiques des échantillons examinés dans ce gisement.

Sur ce tableau ont été également indiquées les granulométries, les identifications aux rayons X, les pourcentages en silice libre par rayons X et par calcul, d'après la teneur en Al_2O_3 en supposant celle-ci entièrement combinée sous forme de kaolinite et en admettant que la silice résiduelle se présente sous forme de quartz.

L'examen de ce tableau montre que :

- la nature du fond argileux est celui d'une kaolinite mal cristallisée du type fire-clay,
- la teneur en impuretés alcalines (feldspath) et alcalino-terreuses varie peu et elle est d'ailleurs très faible,
- l'oxyde de fer et l'oxyde de titane sont associés en quantités non négligeables à tous les échantillons et les teneurs en ces oxydes ne sont pas proportionnelles à la teneur en alumine,

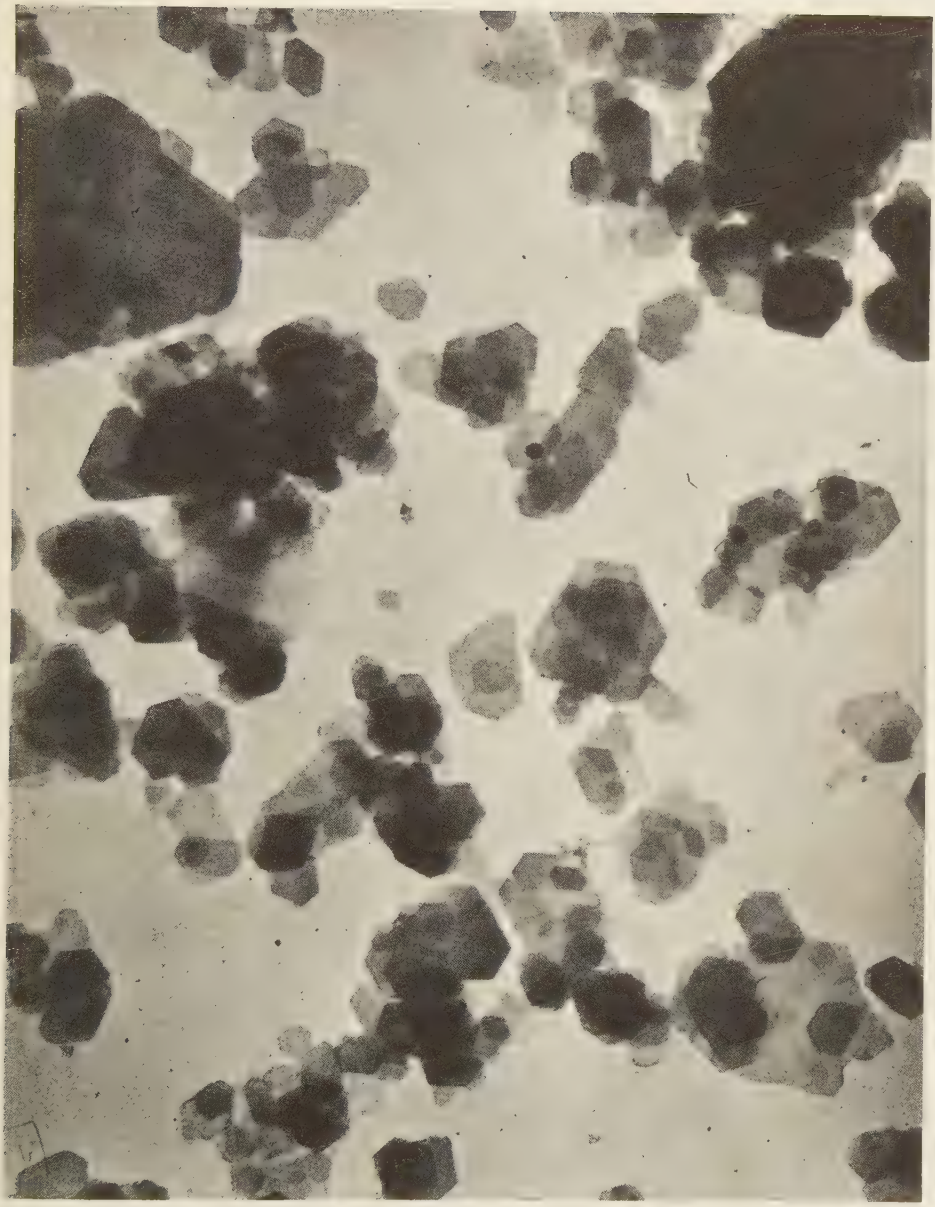


Fig. 28

Argiles de Provins n° 14 483

Diffraction X : Fire-clay - kaolinite bien cristallisé.
Les cristaux de kaolinite sont pour la plupart de l'ordre du demi-micron et ont leurs arêtes vives.

TABLEAU VIII

Argiles du Bassin de Provins — Gisement de Sézanne

N°	P.F.	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Total	% < 2,5 µ	% Q. R.X.	Ident. R.X.	% Q. calc.
12 174	13,7	45	37,4	1,43	1,67	0,55	0,40	0,06	0,07	100,28	93	tr.	Fire-Clay mal crist. tr. de quartz feldspath	1
12 175	9,75	61,82	24,9	0,96	1,88	0,34	0,27	0,04	0,03	99,99	77	15	Fire-Clay mal cristallisé Tr. (feldspath TiO_2)	33,5
12 176	13,26	45,44	36,38	1,64	2,68	0,54	0,40	0,05	0,01	100,40	87	4	Fire-Clay Tr. (feldspath TiO_2)	2,5
12 177	12,39	47,09	33,19	2,38	3,41	0,53	0,41	0,03	0,01	99,44	83,5	5	»	8
12 178	10,6	58,66	26,05	1,26	2,33	0,59	0,41	0,06	0,01	99,97	80	25,5	»	27,5

— la teneur en silice libre et la granulométrie évoluent parallèlement. ce qui indique que ce quartz se trouve sous forme de cristaux de diamètre apparent supérieur à 2,5 microns.

La teneur en impuretés de l'échantillon 12 174 étant la plus faible, il peut être considéré comme caractéristique de ce gisement. Il contient en effet 1 % de silice libre, 1 % d'alcalis et d'alcalino-terreux, 1,7 % de Fe_2O_3 et 1,4 % de TiO_2.

L'examen de cet échantillon par thermogravimétrie, qui fait l'objet de la figure 29, montre un départ d'eau entre 80 et 100° de l'ordre de 3 % et une seconde période de déshydratation du type kaolinite d'environ 13 %, ce qui est sensiblement celle de la kaolinite S.S.

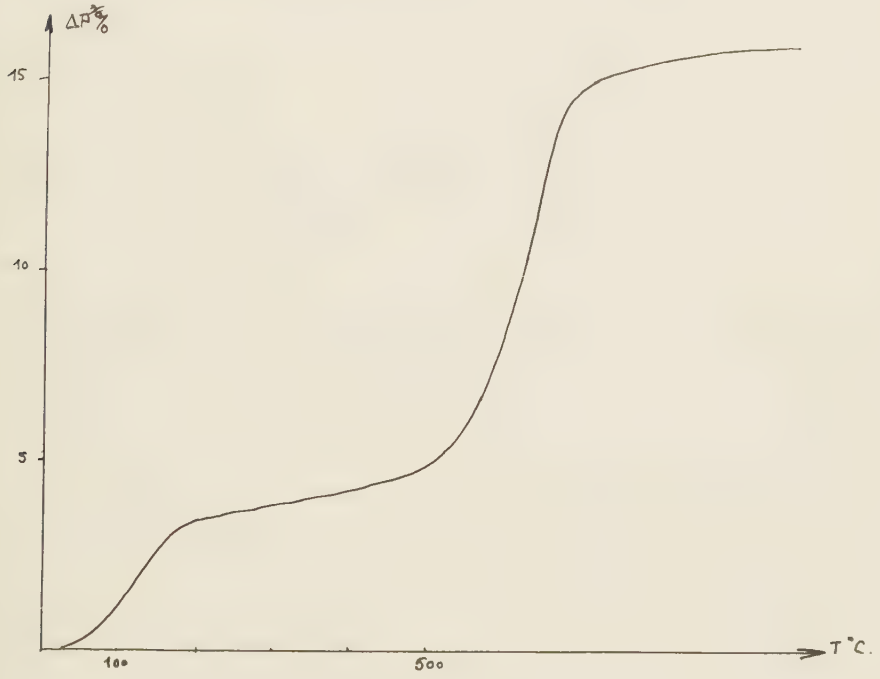


Fig. 29
Provins - Sézanne
12 174
Thermogravimétrie

La figure 30 donne la courbe d'analyse thermique différentielle de cet échantillon représentatif du gisement de Sézanne. Cette courbe montre que les crochets du type kaolinite sont relativement écrasés et que les départs d'eau entre 100 et 200° sont peu marqués.

La courbe granulométrique faisant l'objet de la figure 31 indique une argile à pourcentage très faible de gros grains ou d'agglomérats de grains fins.

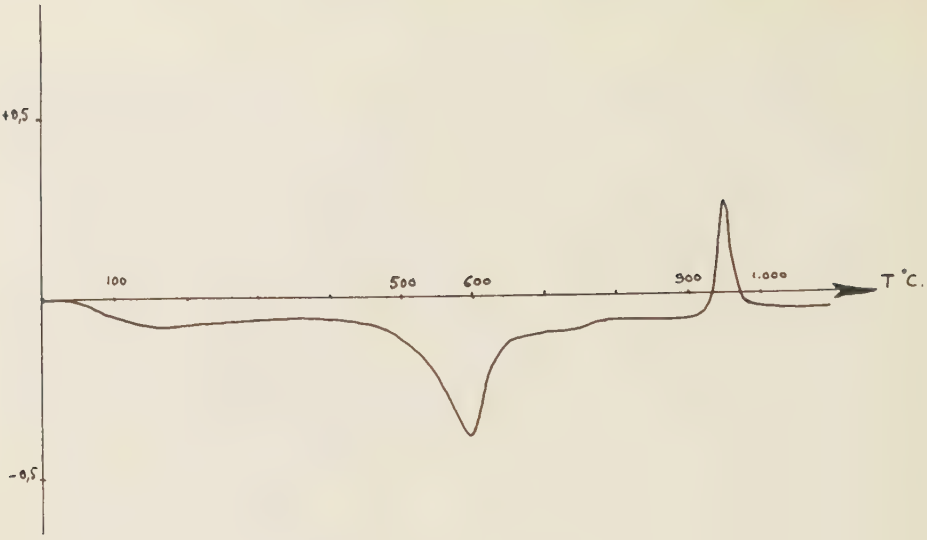


Fig. 30
Provins - Sézanne
12 174
Analyse thermique différentielle

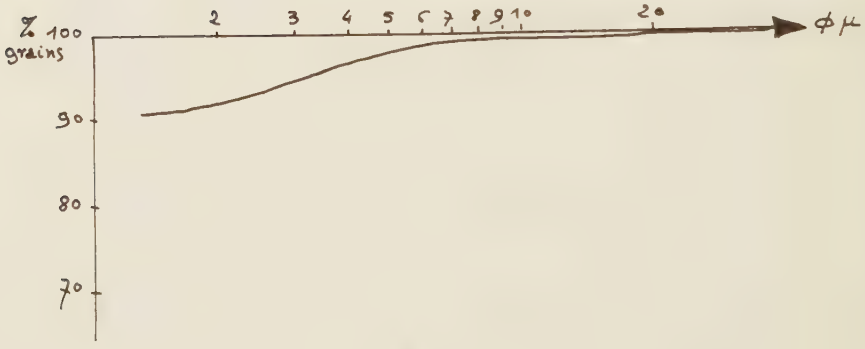


Fig. 31
Provins - Sézanne
12 174
Granulométrie

La courbe dilatométrique faisant l'objet de la figure 32 montre que le départ d'eau commence avant 100° et se poursuit jusqu'à 200°; au-delà de 200° la courbe est pratiquement confondue avec celle de la kaolinite S.S.

Au point de vue « classification aux rayons X » (fig. 33), cette argile se rapproche d'une kaolinite S.S. par l'existence du triplet 2,30 - 2,35 - 2,39 qui est bien marqué mais, par contre, le triplet 4,17 - 4,36 - 4,47, caractéristique de la kaolinite, n'existe plus et il y a dans cette

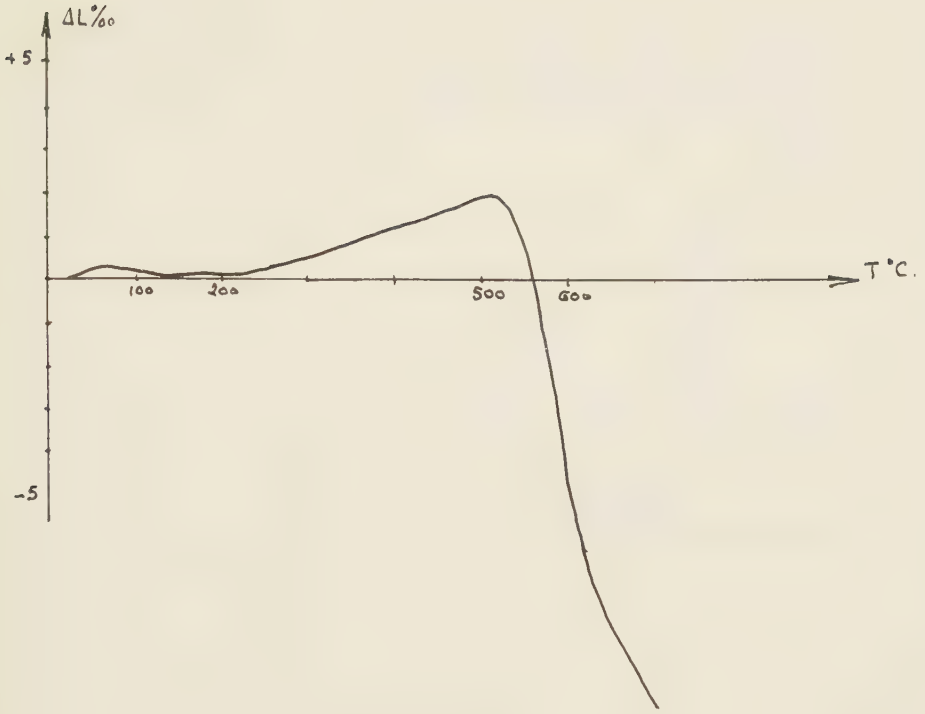
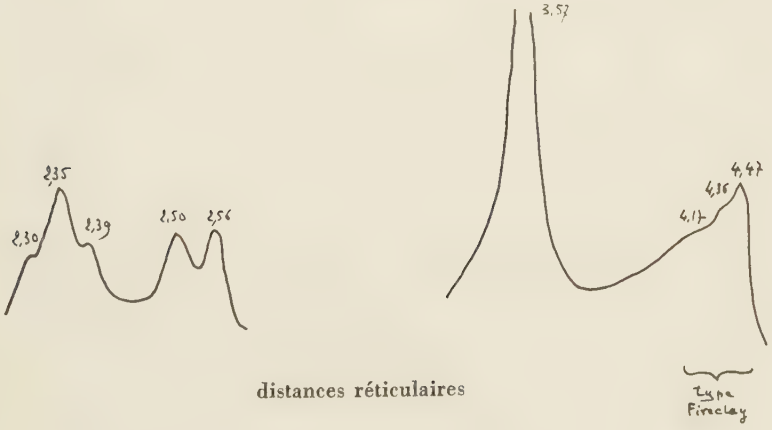


FIG. 32
Provins - Sézanne
12 174
Dilatométrie



distances réticulaires

FIG. 33
Provins - Sézanne
12 174
Diagramme diffraction rayons X

zone de raies un effet de bande très marqué caractéristique du type fire-clay.

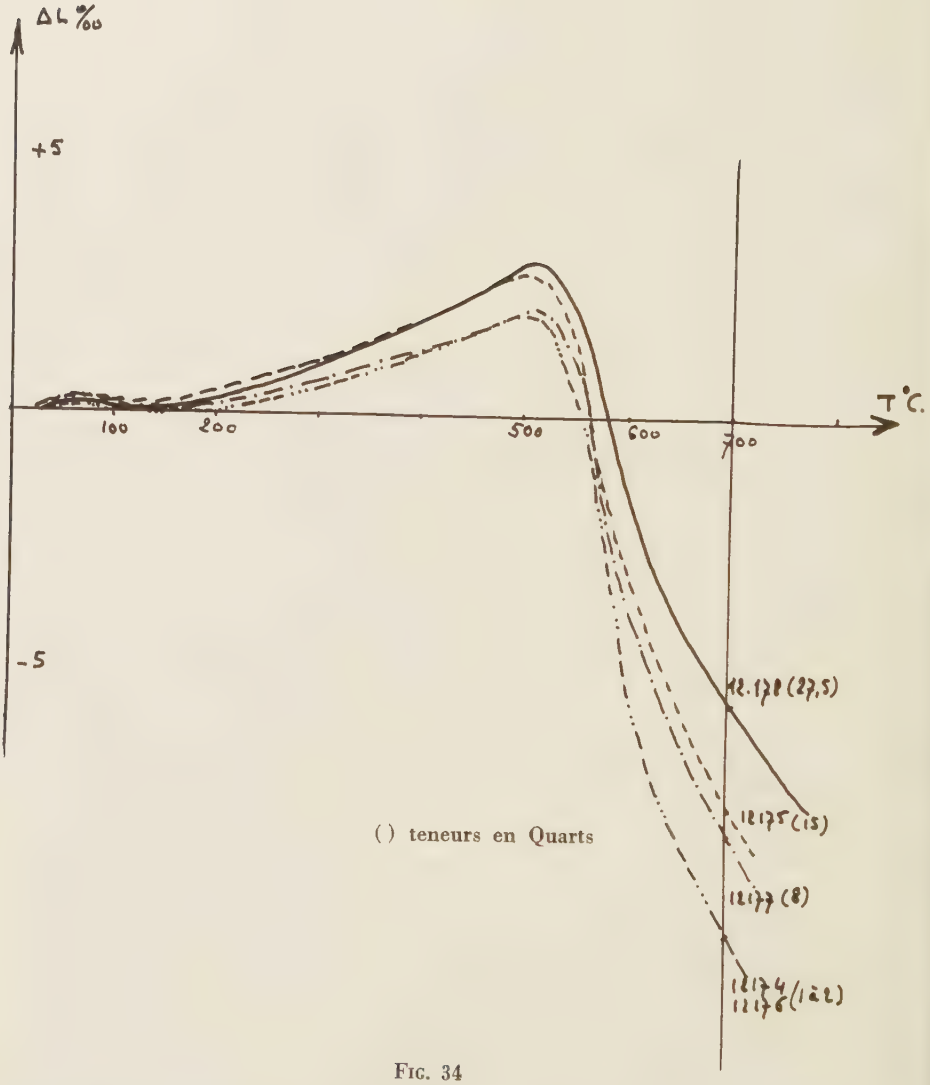


Fig. 34
Provins - Sézanne
Dilatométrie

La figure 34 rassemble toutes les courbes de dilatation des échantillons du gisement de Sézanne.

L'examen de cette figure montre que le crochet de départ d'eau à basse température varie peu d'un échantillon à l'autre. La pente des courbes de dilatation entre 200 et 400° d'une part, et entre 600 et 800° d'autre part, augmente en fonction de la teneur en quartz.

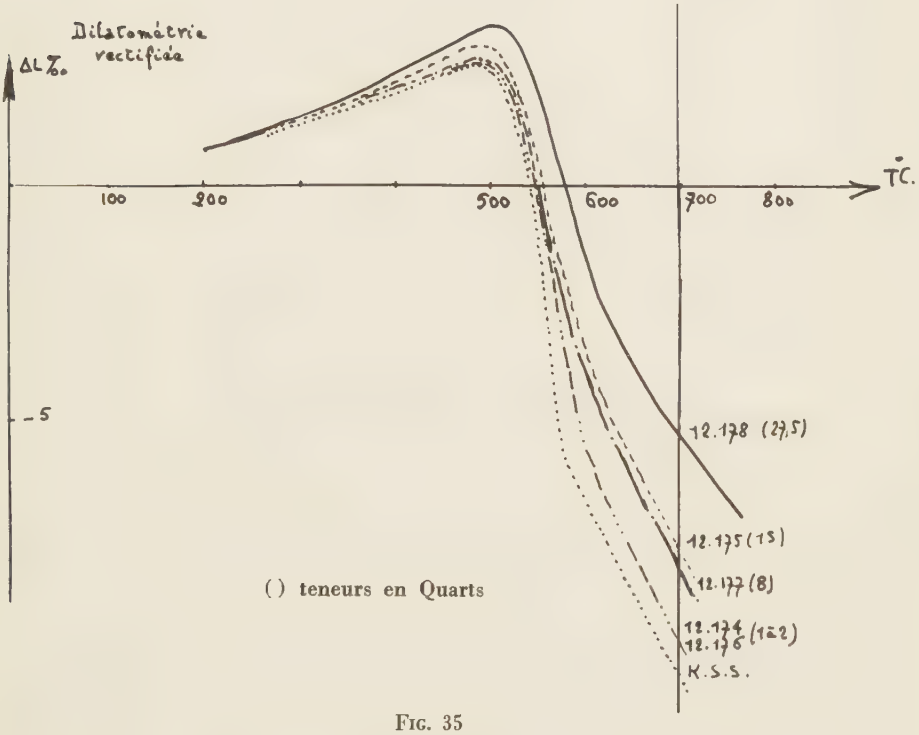


FIG. 35
Provins - Sézanne

Si l'on reporte les 5 courbes sur un même graphique (fig. 35), en prenant comme origine commune 200°, on constate qu'il existe une corrélation entre la teneur en quartz et le relèvement de la courbe pour une température de 700° (fig. 36).

TABLEAU IX

Gisement de Provins (S.A.T.R.P.)

N°	P.F.	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Total	% < 2,5 µ	% Q. R.X.	Ident. R.X.	% Q. calc.	% Musc. calc.
14 564	12,17	48,66	34,15	2,22	1,45	0,22	0,02	0,11	0,09	99,09	69,5	13,5	Anatase	8	1
14 565	11,27	54,48	30,23	1,96	1,81	0,27	0,06	0,19	0,09	100,36	67,2	16,5	»	18,5	2
14 566	12,09	62,24	21,9	2,18	1,24	0,27	0,06	0,06	0,06	100,10	65,2	32	»	36	—
14 567	12,28	48,11	35,43	2,13	1,46	0,23	tr.	0,06	0,08	99,78	73	8	»	6	—
14 568	12,78	47,45	35,03	2,13	1,86	0,50	0,20	0,04	0,04	100,03	72,5	14	»	6	—
14 569	13,73	44,34	36,6	1,83	2,71	0,72	0,20	0,04	0,04	100,21	69	tr.	Fire-Clay	1	—

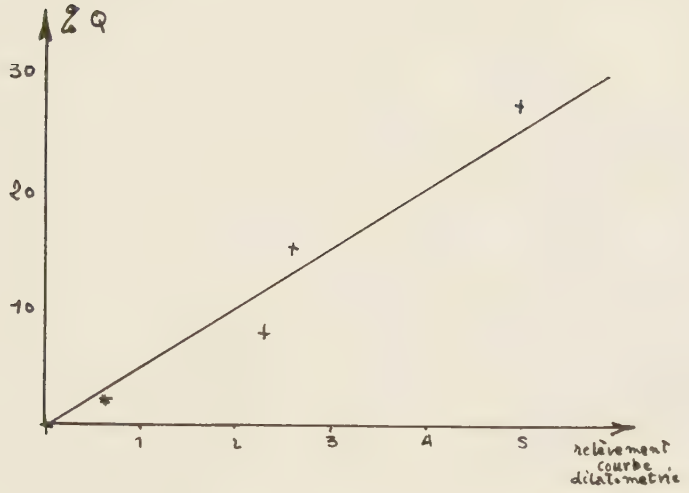


FIG. 36

Corrélation { Teneur en Quartz
Relèvement courbe dilatométrique
700 °C.

66. — *Gisement de Provins S.A.T.R.P.*

Le tableau IX comporte les analyses chimiques, les granulométries, les identifications aux rayons X, teneurs en silice libre par rayons X et par calcul.

Ce tableau montre une très faible teneur en alcalis et alcalino-terreux et un pourcentage en quartz qui varie de 1 à 36 % suivant les échantillons, alors que les teneurs en fer sont voisines de 2 % ainsi que les teneurs en TiO_2.

La figure 37 donne les courbes de dilatation des différents échantillons, courbes qui sont très différentes en ce qui concerne le départ d'eau à température inférieure à 200° mais qui sont assez comparables, comme indiqué à la figure 38, si on leur donne comme origine commune 200°.

La courbe 39 montre qu'il existe une certaine corrélation entre les teneurs en quartz et les relèvements de la courbe de dilatation, et la figure 40, qui donne le diagramme des rayons X des échantillons de ce gisement, montre que le triplet 2,35 et les raies 2,50 et 258 sont très écrasées et se rapprochent de celles du type fire-clay, de même que les raies 4,36 qui sont caractéristiques du type fire-clay.

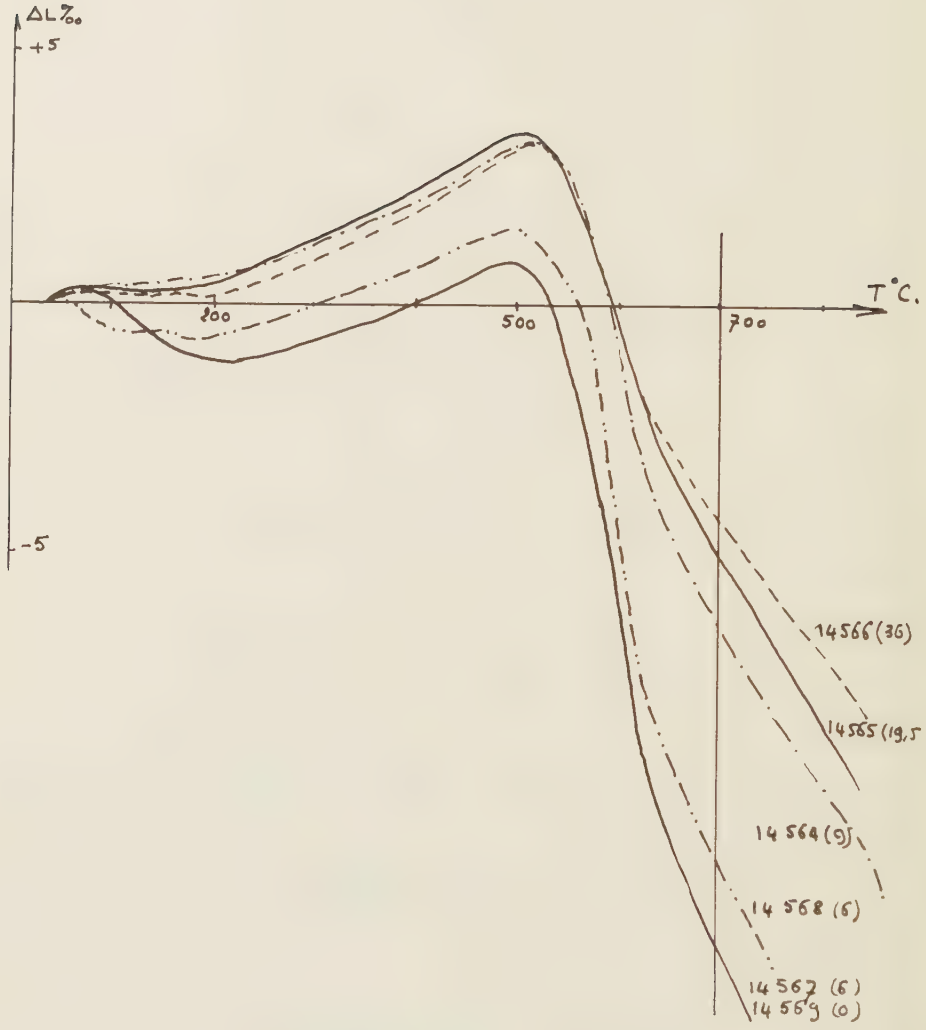


FIG. 37
Provins - S.A.T.R.P.
Dilatométrie

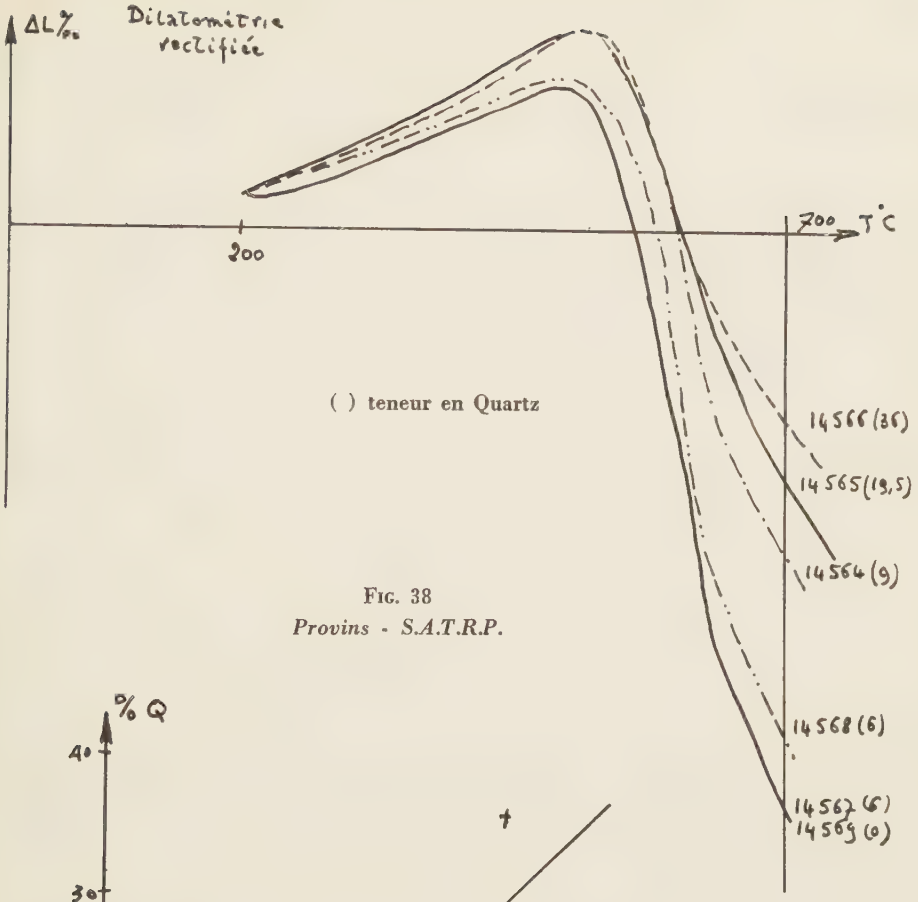


FIG. 38
Provins - S.A.T.R.P.

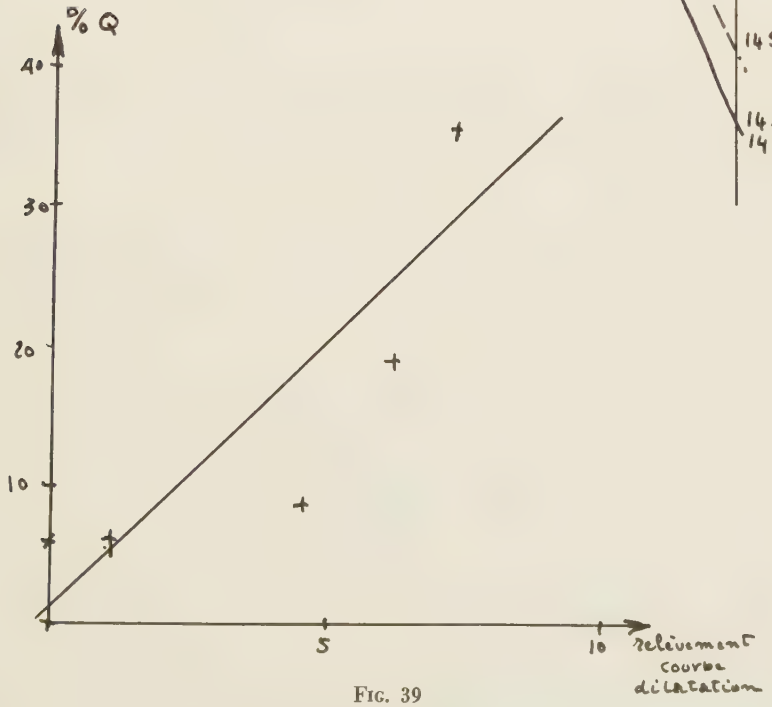


FIG. 39
Provins - S.A.T.P.R.

Corrélation { Teneur en Quartz
Relèvement courbe dilatométrie
700 °C.

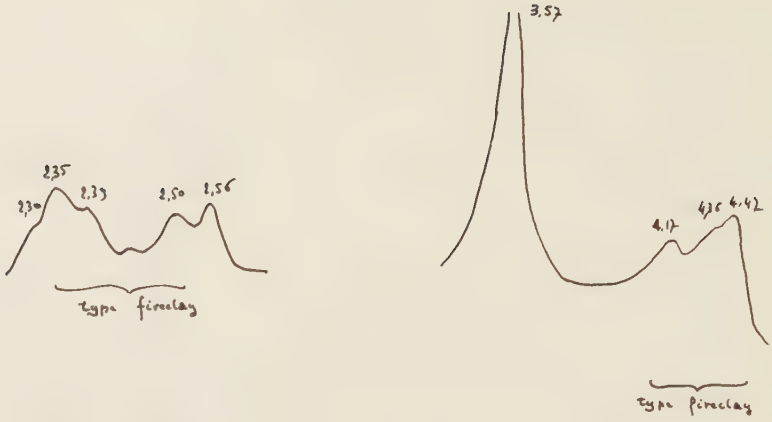


FIG. 40
Diagramme diffraction rayons X
Provins - S.A.T.R.P.
14 569

67. — *Gisement de Longueville*

Sur le tableau X sont rassemblés les résultats de l'analyse chimique, l'analyse par diffraction des rayons X, l'analyse granulométrique et de la détermination des impuretés par rayons X et par calcul pour chaque échantillon.

En prenant comme référence de ce gisement l'échantillon 14 145 qui contient peu d'impuretés : pratiquement pas de minéraux micacés, 1,8 % de Fe_2O_3, 2,5 % de titane sous forme de rutile et d'anatase, 1 % de $CaO + MgO$ tout en n'ayant que des traces de quartz, on observe que :

— les variations de teneur en kaolinite d'une part et en TiO_2, Fe_2O_3, CaO d'autre part sont de même sens. Par contre, les teneurs en kaolinite d'une part et minéraux micacés carcatérisés par K_2O et Na_2O d'autre part, varient en sens inverse;

— la teneur en silice libre et la granulométrie définie par le pourcentage de grains de diamètre apparent inférieur à 2,5 microns évoluent parallèlement.

La nature du fond argileux est identique au fire-clay moyennement cristallisé.

Tout se passe donc comme si un minéral argileux du type kaolinite contenant une certaine proportion de TiO_2, Fe_2O_3 et CaO était progressivement souillé par un mélange en proportions à peu près constantes de quartz et de muscovite, ces dernières impuretés se présentant sous forme de particules de diamètre apparent supérieur à 2,5 microns.

TABLEAU X

Argiles du Bassin de Provins — Gisement de Longueville

N°	P.F.	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Total	% < 2,5 µ	% Q. R.X.	Ident. R.X.	% Q. calc.	% Musc. calc.
14 136	8,08	64,74	23,40	2,01	0,79	0,47	0,02	0,34	0,07	99,92	61	28	F.C. a. bien crist. pas de mica	37	2,5
14 138	7,31	67,38	22,27	1,23	0,84	0,60	—	0,47	0,08	100,18	61	40	»	39	4
14 140	8,03	64,22	23,85	1,73	1,14	0,47	—	0,49	0,08	100,01	65	27	—	36	4
14 141	9,02	62,03	24,03	1,90	1,43	0,55	—	0,79	0,13	99,88	72,5	23,5	F.C. tr. mica	32,5	7
14 142	12,39	47,67	34,69	2,29	2,0	0,64	—	0,07	0,04	99,79	90,7	5	F.C. mal cr. pas de mica	6,5	—
14 143	8,21	63,9	23,66	1,46	1,45	0,55	—	0,73	0,09	100,05	65,5	24	F.C. a. bien crist. tr. mica	36	6
14 144	8,09	64,69	23,01	1,71	0,99	0,35	0,08	0,46	0,10	99,48	64,7	25	F.C. a. bien crist. tr. mica	37,5	4
14 145	14,37	45,73	34,58	2,48	1,83	0,72	0,12	0,04	0,05	99,92	80,5	tr.	F.C. a. bien crist. pas de mica	4,5	
14 146	10,97	54,22	30,08	1,80	1,03	0,49	0,20	0,52	0,10	99,41	82,2	14	F.C. tr. mica	19	4,5

Il apparaît que l'impureté principale de ces gisements est donc le quartz suivi du mica muscovite puis des oxydes de titane et de fer puis de chaux; ces teneurs sont calculées en partant du postulat que K_2O se présente sous forme de muscovite, que SiO_2 et Al_2O_3 restants sont combinés sous forme de kaolinite et ce qui reste représente de la silice libre; la teneur comparée à celle évaluée par rayons X montre certains désaccords, la plupart du temps le calcul faisant apparaître une teneur en silice libre plus élevée, comme nous l'indique le dosage par diffraction des rayons X.

L'étude par thermogravimétrie de l'échantillon représentatif 14145 faisant l'objet de la figure 41, montre un départ d'eau de l'ordre de 3 % dans la zone 80 à 200° puis un second départ de 13,5 % dans la zone habituelle de déshydratation de la kaolinite et correspondant d'ailleurs sensiblement à la décomposition de la kaolinite S.S.

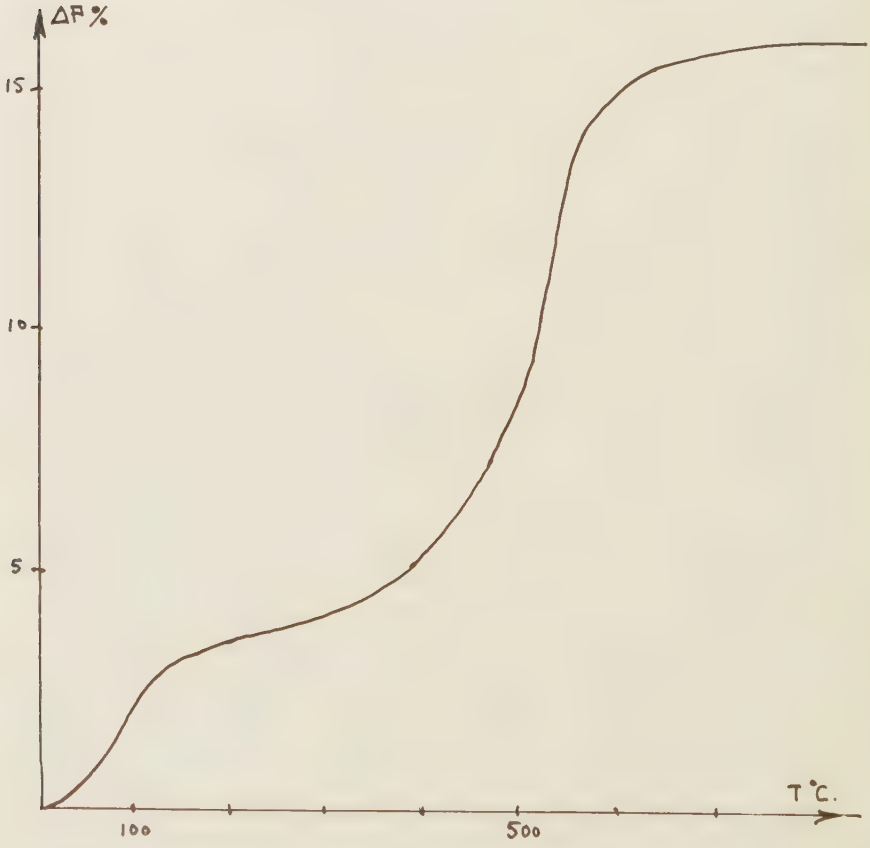


Fig. 41
Provins - Longueville
Thermogravimétrie
14 145

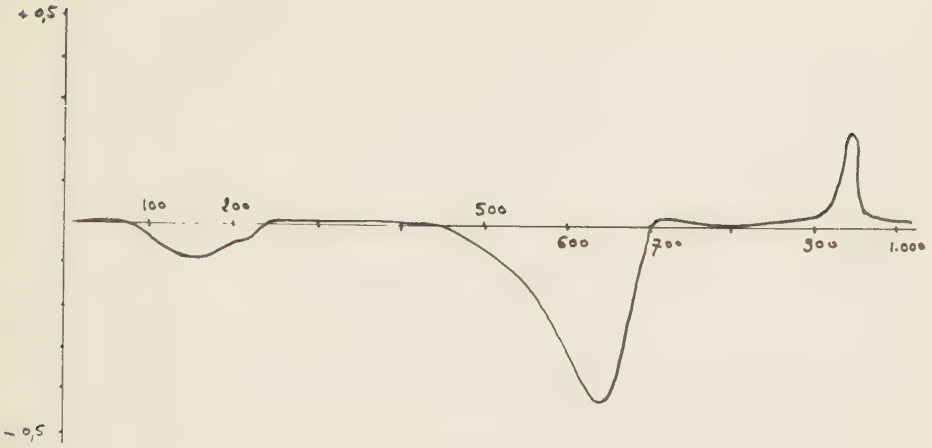


FIG. 42
Provins - Longueville
Analyse thermique différentielle
14 145

La figure 42 qui représente l'analyse thermique différentielle de l'échantillon 14 145 confirme la présence d'un départ d'eau vers 150-200° (crochet endothermique) mais présente un crochet exothermique très faible.

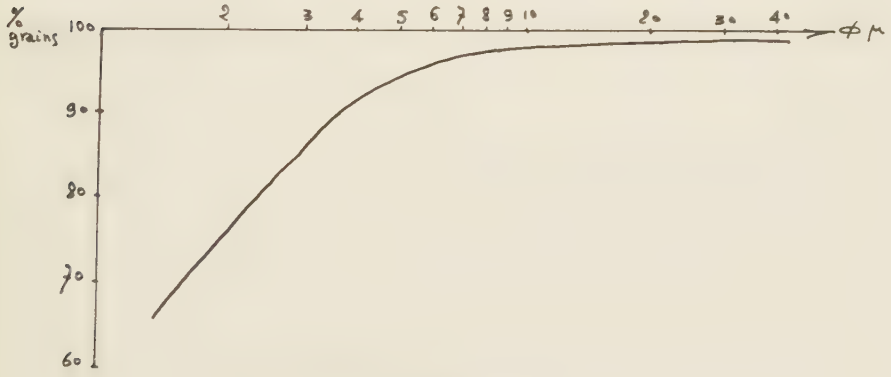


FIG. 43
Provins - Longueville
14 145
Granulométrie

La courbe granulométrique par sédimentation qui fait l'objet de la figure 43 montre une proportion plutôt faible de grains fins inférieurs à 2 microns (75 % seulement).

L'aspect au microscope électronique est celui d'une argile finement cristallisée avec des cristaux hexagonaux de l'ordre de 0,2 micron.

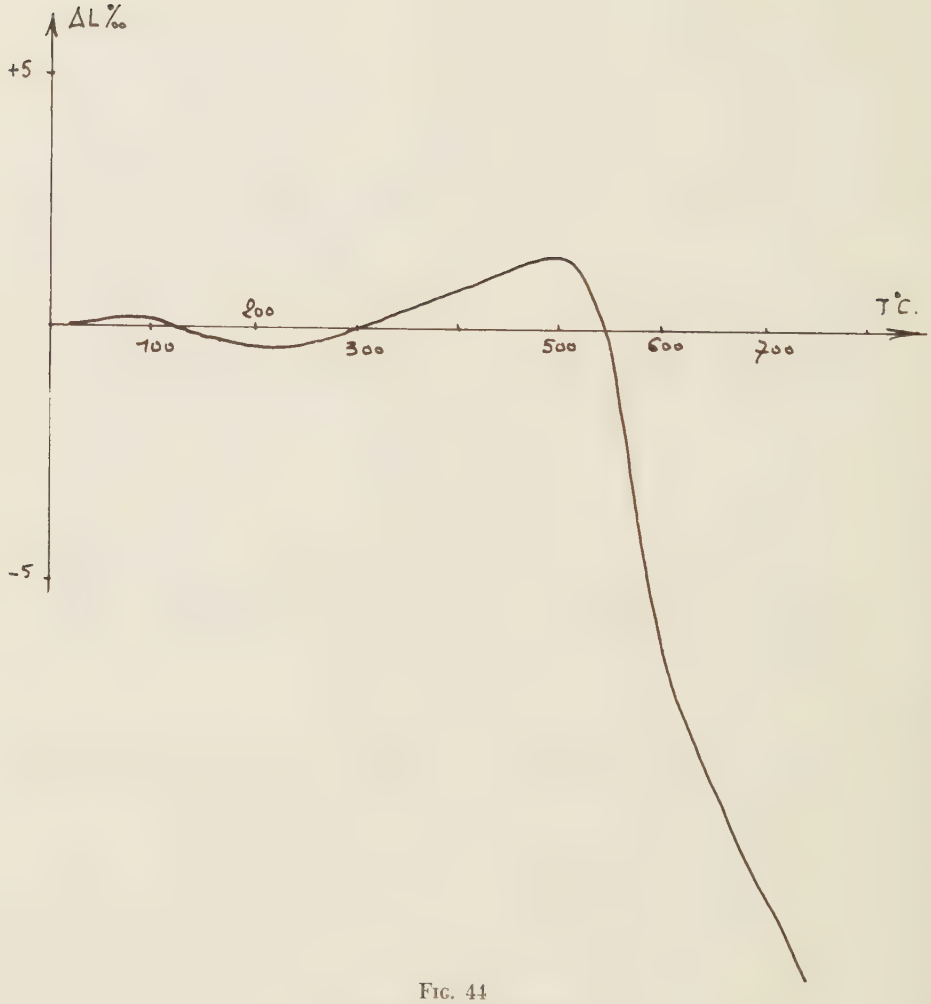


Fig. 44
Provins - Longueville
14 145
Dilatométrie

Le courbe de dilatation-retrait de cet échantillon type montre un retrait important entre 80 et 250° comme indiqué par analyse thermique différentielle et thermogravimétrie mais, à partir de ce moment la courbe est pratiquement confondue avec celle de la kaolinite S.S. comme indiqué dans la figure 44.

La figure 45 donne le diagramme de diffraction des rayons X qui montre un minéral du groupe de la kaolinite du type fire-clay par le triplet 2,30 - 2,35 - 2,39 et par l'effet de bande marqué des raies 4,17 - 4,36 - 4,47.

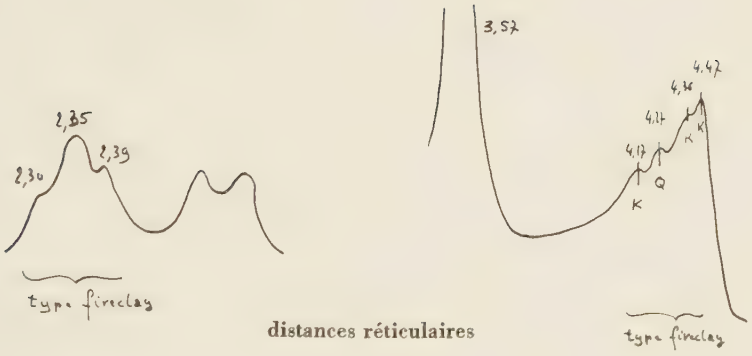


FIG. 45
Diagramme diffraction rayons X
Provins - Longueville
14 145

L'étude dilatométrique des différents échantillons faisant l'objet de la figure 46 montre que l'importance du crochet correspondant au départ d'eau à basse température diminue lorsque la teneur en quartz augmente.

Lorsque l'on fait concorder toutes les courbes à la même ordonnée pour une température supérieure à celle de ce premier départ d'eau, par exemple 200°, les courbes s'étalent largement en fonction de la composition de l'échantillon.

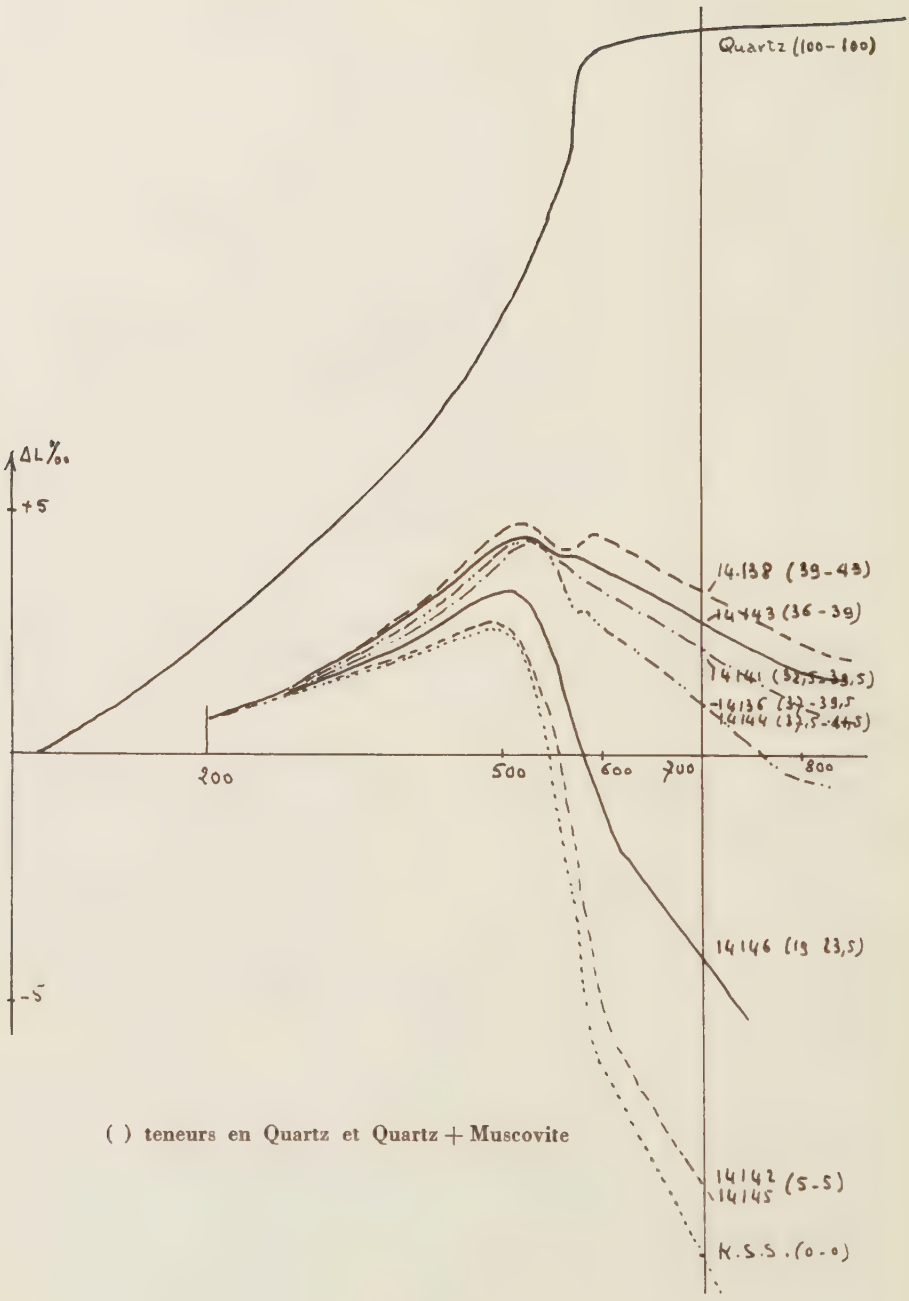
En représentant graphiquement les résultats sur la figure 47 où les abscisses donnent les relèvements de la courbe de dilatation pour une température conventionnelle, par exemple 700°, et les ordonnées le pourcentage des impuretés, on note une corrélation du type linéaire avec une faible dispersion des résultats autour de la droite correspondante.

Ce gisement de Longueville représente donc un cas relativement simple. Le minéral argileux peut être classé dans le groupe fire-clay de la famille kaolinite en se distinguant de la kaolinite S.S. par l'existence d'une eau faiblement liée, libérable à basse température, un peu à la manière de l'halloysite 4 (H_2O).

Le diagramme des rayons X est caractéristique d'un minéral du type fire-clay, qui au microscope électronique (fig. 48) apparaît comme finement cristallisé.

Le quartz constitue l'impureté principale et provoque un relèvement de la courbe de dilatation sensiblement proportionnel à sa teneur.

La dilatométrie constitue pour ce gisement une méthode semi-



( ) teneurs en Quartz et Quartz + Muscovite

FIG. 46
Provins - Longueville
14 145
Dilatométrie rectifiée

quantitative pour déterminer la teneur en quartz; elle constitue donc un moyen de contrôle simple et commode.

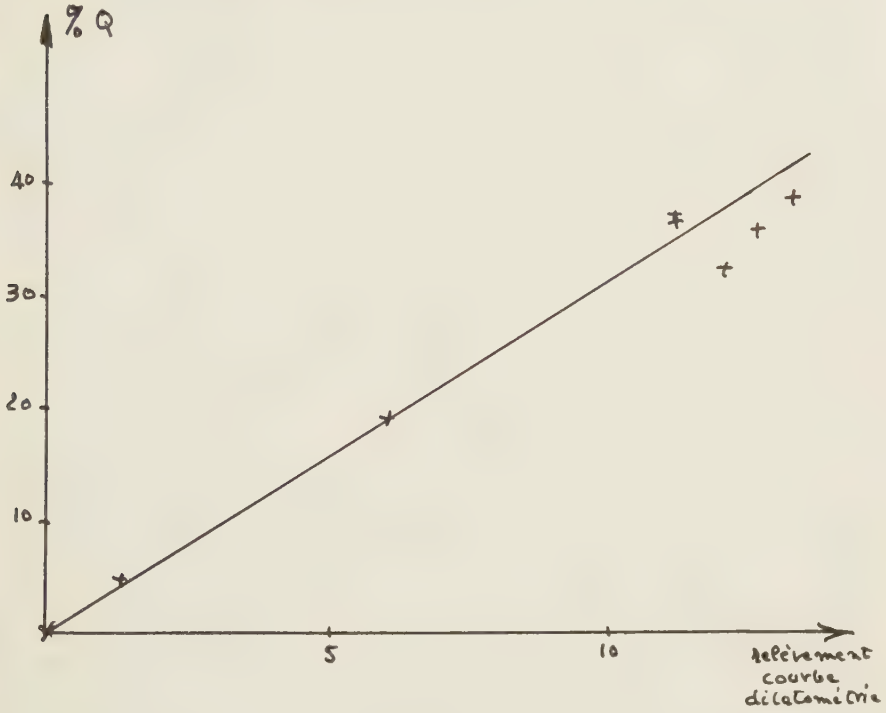


Fig. 47

Provins - Longueville

Corrélation { Teneur en Quartz / Relèvement courbe dilatométrique

700° C

68. — *Conclusion.*

Il est possible d'utiliser la dilatométrie comme méthode de contrôle et de dosage quantitatif des impuretés dans les argiles étudiées en comparant les courbes de dilatation — retrait à partir de 200° C.

Il faut, pour chaque gisement, établir la droite ou la courbe des corrélations existant entre les teneurs en impuretés et les relèvements des courbes de dilatation-retrait à partir de 200° C. Il est ainsi possible de procéder de façon rapide, peu coûteuse et intéressante, à un contrôle quantitatif ou semi-quantitatif des argiles extraites du gisement.

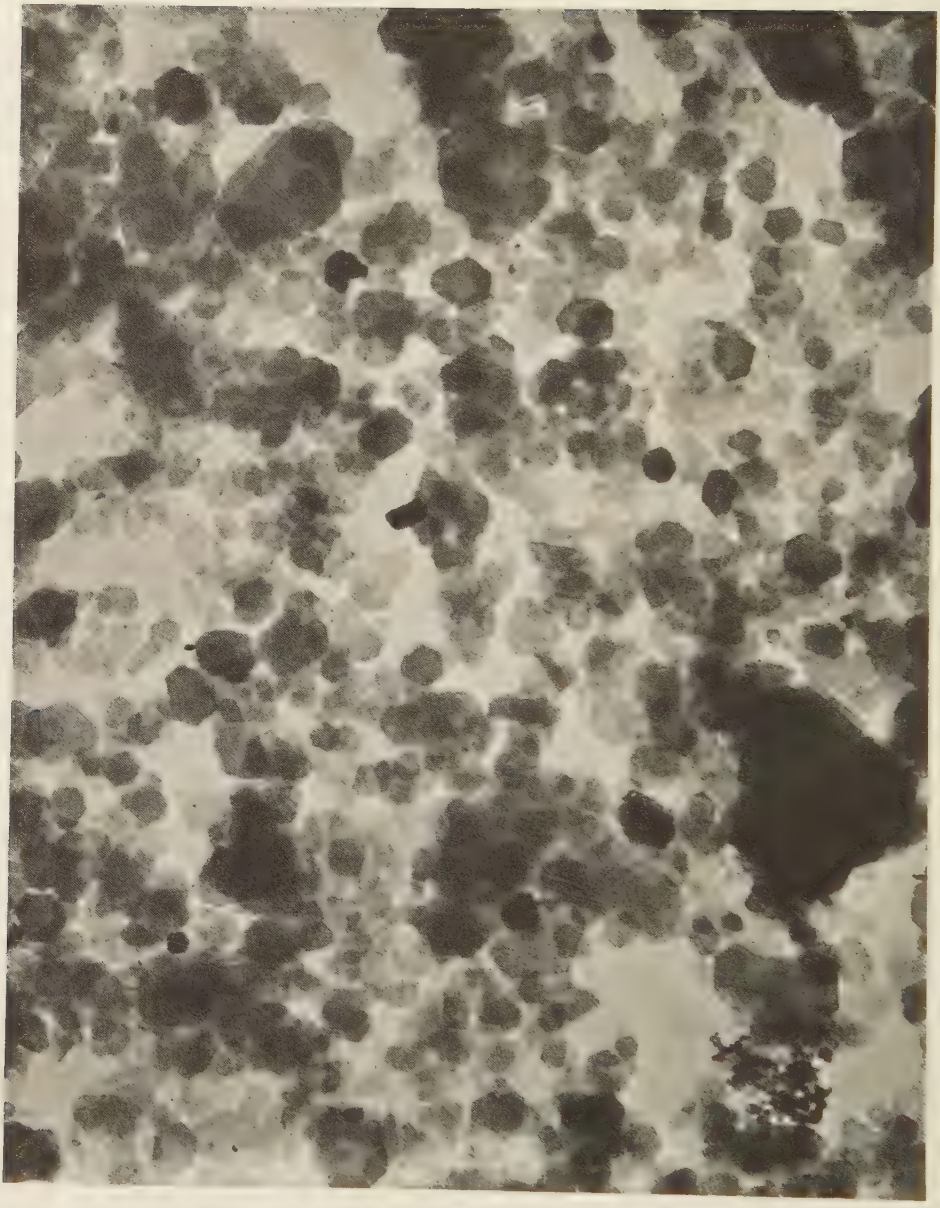


Fig. 48

Argile de Longueville n° 12 142

Diffraction X : Fire-clay.

Les cristaux sont très petits, pour la plupart de l'ordre du dizième de micron; ils sont très peu érodés.

7. — ÉTUDE GÉNÉRALE DU BASSIN D'AQUITAINE

71. — La comparaison des fonds argileux des différents gisements du Bassin d'Aquitaine par diffraction des rayons X montre que le fond argileux d'un même gisement et donc à plus forte raison entre les différents gisements du Bassin semble très variable.

Par exemple à Montguyon on trouve tantôt un fond argileux du type métahalloysite à 2 (H_2O), tantôt un fond du type fire-clay-kaolinite.

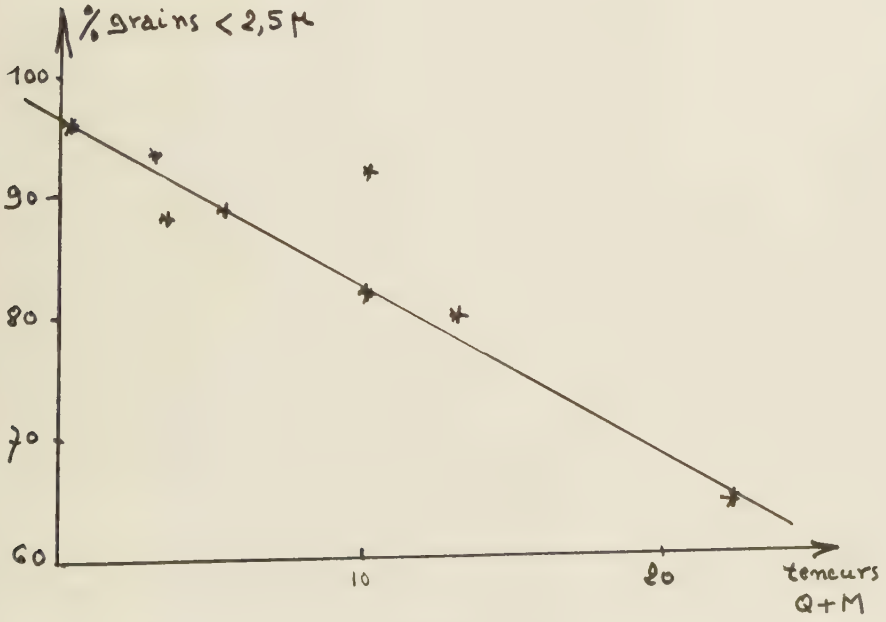


Fig. 49

Aquitaine - Montguyon

Corrélation { Granulométrie / Teneur en Quartz + Muscovite

Tableau XI

N°	Gisement	Type d'après les raies 2,30 - 2,35 - 2,39	Type d'après les raies 4,17 - 4,36 - 4,47 et 3,57	Classement final
14 222	Montguyon	fire-clay	métahalloysite	fire-clay métahalloysite
14 231	Montguyon	kaolinite	fire-clay	intermédiaire entre kaolinite et fire-clay
14 287	Clérac	kaolinite	fire-clay	intermédiaire entre kaolinite et fire-clay
14 357	Gironde	kaolinite	kaolinite, tendance vers le fire-clay	kaolinite avec légère tendance vers le fire-clay
14 336	Neuvic	kaolinite	kaolinite	kaolinite bien cristallisée

A Neuvic, on trouve des argiles contenant de la gibbsite en plus des impuretés classiques, le fond étant de la kaolinite bien cristallisée (voir tableau 11).

72. — *Argiles du Bassin des Charentes - Gisement de Montguyon*

L'étude du fond argileux de ce gisement montre que de nombreuses impuretés y sont rencontrées : muscovite, quartz, gibbsite, anatase, la teneur en oxyde de fer étant presque toujours comprise entre 1 et 1,5 %.

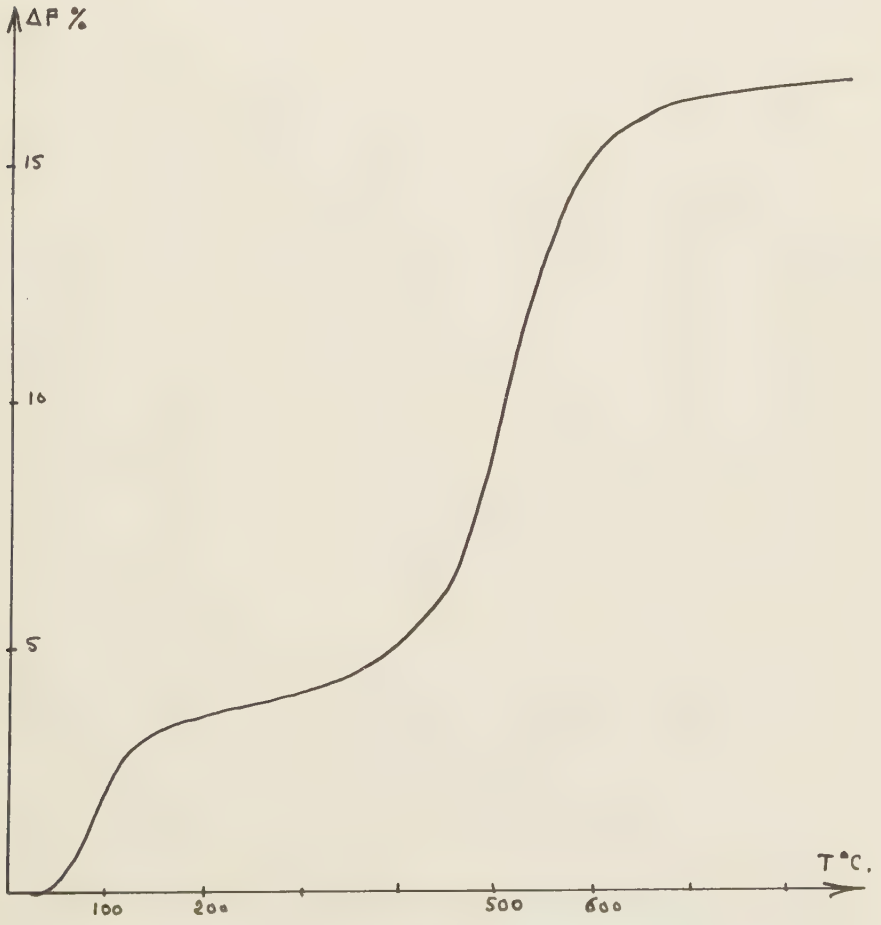


Fig. 50
Aquitaine - Montguyon
14 222
Thermogravimétrie

TABLEAU XII

Argiles des Charentes - Gisement de Montguyon

N°	P.F.	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Total	% < 2,5 µ	% Q. R.X.	Ident. R.X.	% Q. calc.	% Musc. calc.	% Gibb. calc.
14 230	13,19	45,4	37,75	0,92	1,33	0,34	0,09	0,58	0,08	99,68	89,5	tr.	K/FC moy. cryst.	0,7	4,9	—
14 231	14,18	43,6	39,32	0,92	0,92	0,40	tr.	0,42	0,07	99,83	89	néant	FC/K moy. cryst.	—	3,5	2
14 232	21,6	29,8	46,9	0,49	0,22	0,36	tr.	0,06	0,06	99,49	86,5	néant	K/FC Gibb.	—	—	22
14 222	13,48	43,76	37,65	3,52	1,01	0,48	0,04	0,08	0,02	100,04	96,2		FC	—	—	—
14 223	12,89	46,85	36,31	1,92	1,16	0,45	0,12	0,07	0,05	99,82	94	3	FC mal cryst. métahal	3	—	—
14 224	12,18	47,89	35,67	0,96	1,51	0,23	0,25	0,85	0,10	99,64	92	5	FC mal cryst. anatase	3	7	—
14 225	11,95	51,91	33,06	1,22	0,94	0,33	0,15	0,04	0,08	99,68	80	5	»	13	—	—
14 226	12,4	47,65	35,93	1,73	1,43	0,24	0,12	0,57	0,07	100,14	81,5	5	K/FC tr. minér. micacés	5	4,9	—
14 227	10,83	53,16	31,4	1,51	1,47	0,42	0,13	0,69	0,08	99,69	64,5	17	»	16	5,8	—

Le tableau XII donne les analyses chimiques et minéralogiques de ces échantillons. La figure 49 montre qu'il existe une corrélation approchée entre la teneur en impuretés des échantillons et leur granulométrie, ce qui laisse penser que ces impuretés se présentent sous forme de particules de plus de 2 µ.

La figure 50 donne la courbe d'analyse thermogravimétrique de l'échantillon 14 222 qui a été choisi comme représentatif du gisement en raison de sa faible teneur en impuretés. Cette courbe montre un départ d'eau entre 20 et 200° d'environ 4 %, du type halloysitique et entre 200 et 800° un comportement classique de la kaolinite avec un départ d'eau de 13 % correspondant pour cette déshydratation au pourcentage correspondant de la kaolinite S.S.

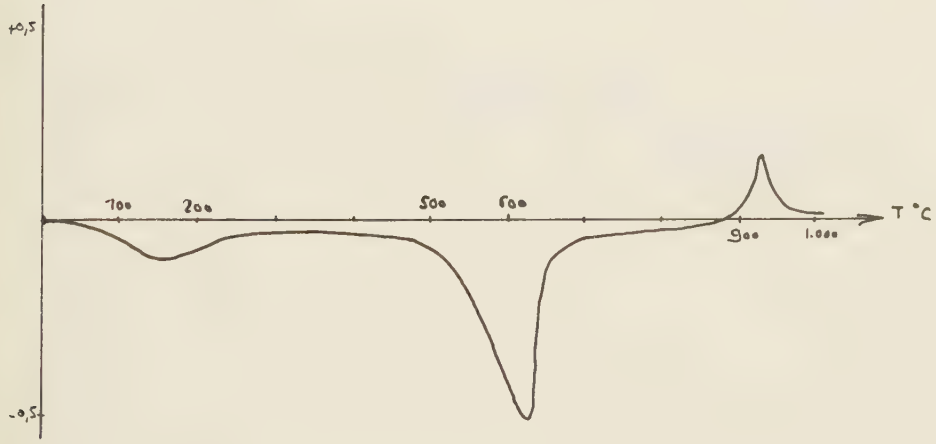


Fig. 51
Aquitaine - Montguyon
14 222
Analyse thermique différentielle

La figure 51 donne la courbe d'analyse thermique différentielle de l'échantillon qui présente également un crochet de départ d'eau à basse température; un second crochet endothermique est bien marqué et le crochet exothermique est peu élevé mais à large base.

L'analyse granulométrique par sédimentation de ces échantillons fait apparaître une teneur exceptionnellement élevée en fines particules : 97 %.

L'étude dilatométrique de l'échantillon présente un écrasement dans la zone des 50 - 200° correspondant au retrait dû au départ de l'eau de type halloysitique mais, au-delà de cette dépression, la courbe présente un aspect extrêmement voisin de celle d'une kaolinite S.S. comme l'indique la figure 52.

La figure 53 donne les diagrammes de diffraction des rayons X de deux échantillons pour montrer la finesse d'analyse de cette méthode car l'analyse chimique montre une grande similitude entre ces deux échantillons.

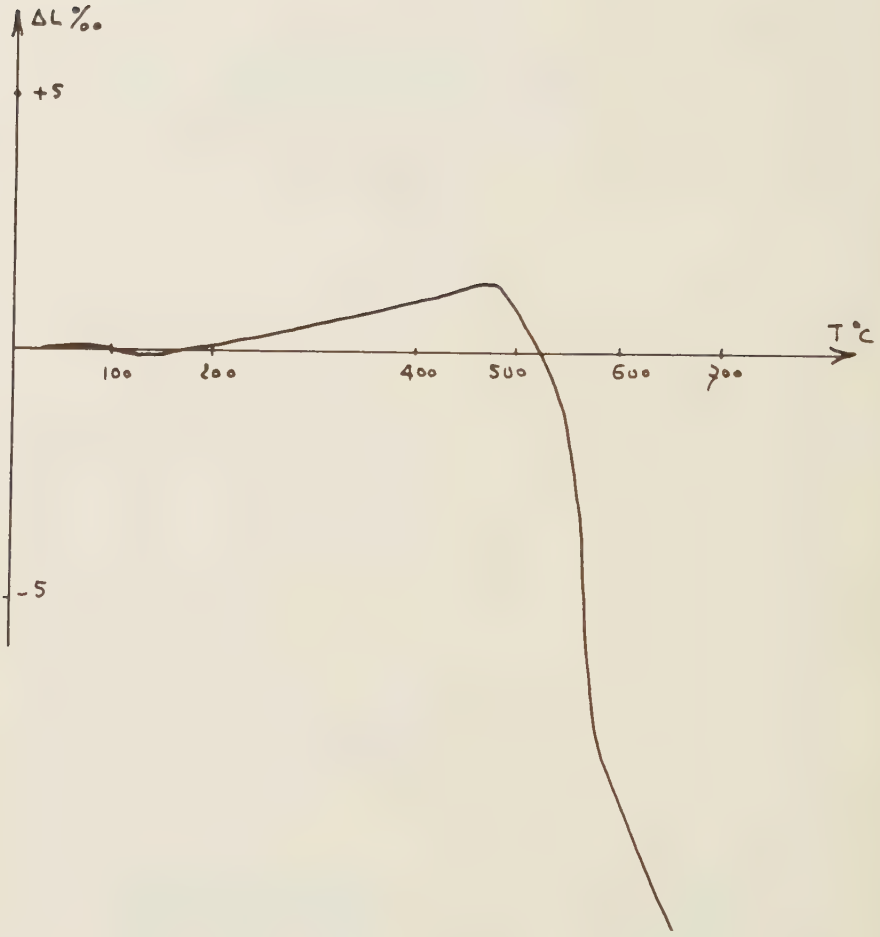


Fig. 52
Aquitaine - Montguyon
14 222
Dilatométrie

L'échantillon 14 222 présente un écrasement de la raie 3,57 caractéristique de la métahalloysite et l'écrasement des raies du triplet 2,35 et du doublet 2,50 - 2,58 fait penser, comme les raies du triplet 4,36, au fire-clay.

Fig. 53
Aquitaine - Montguyon
Diagramme diffraction rayons X

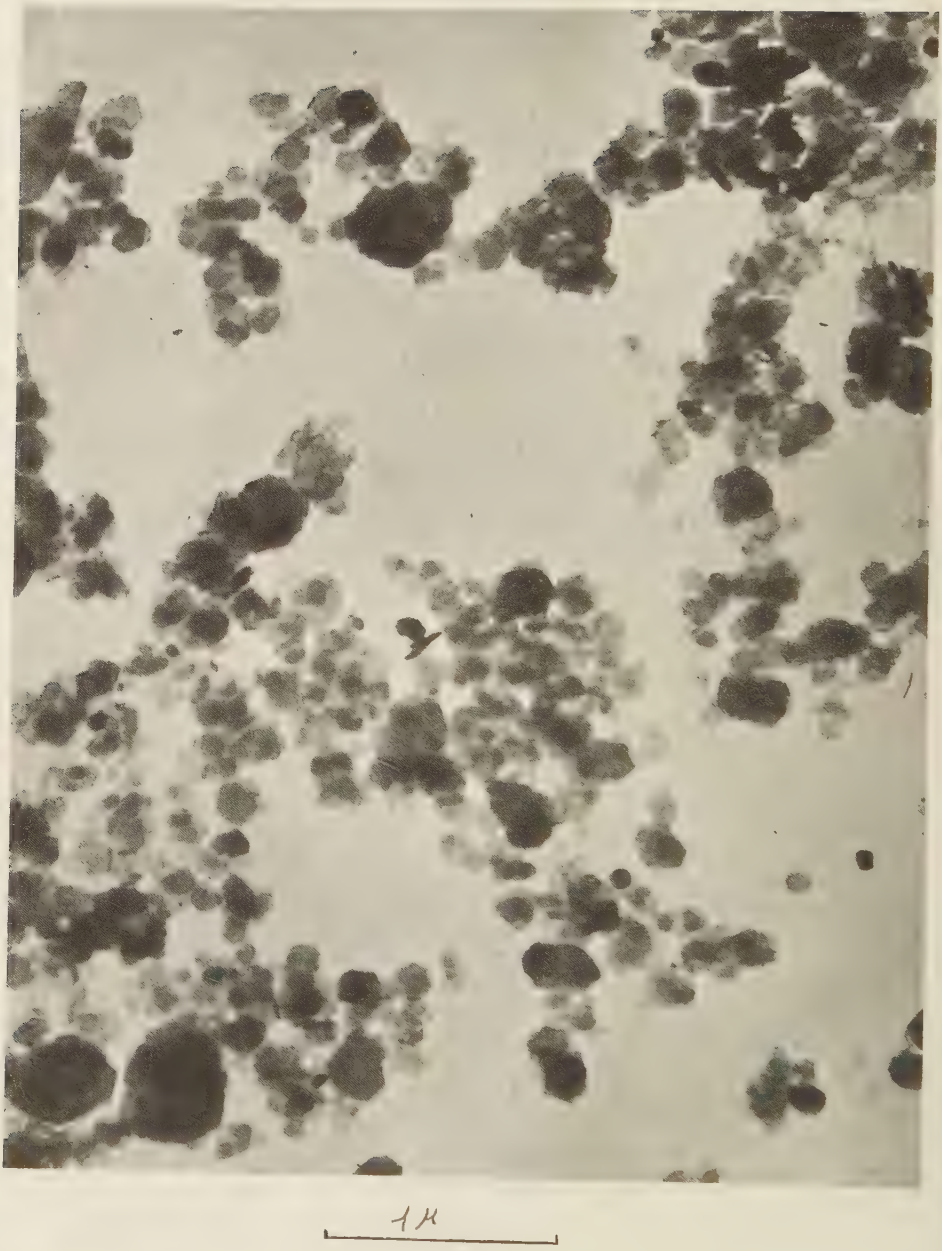


Fig. 54

Argile des Charentes (Montguyon) n° 14 222

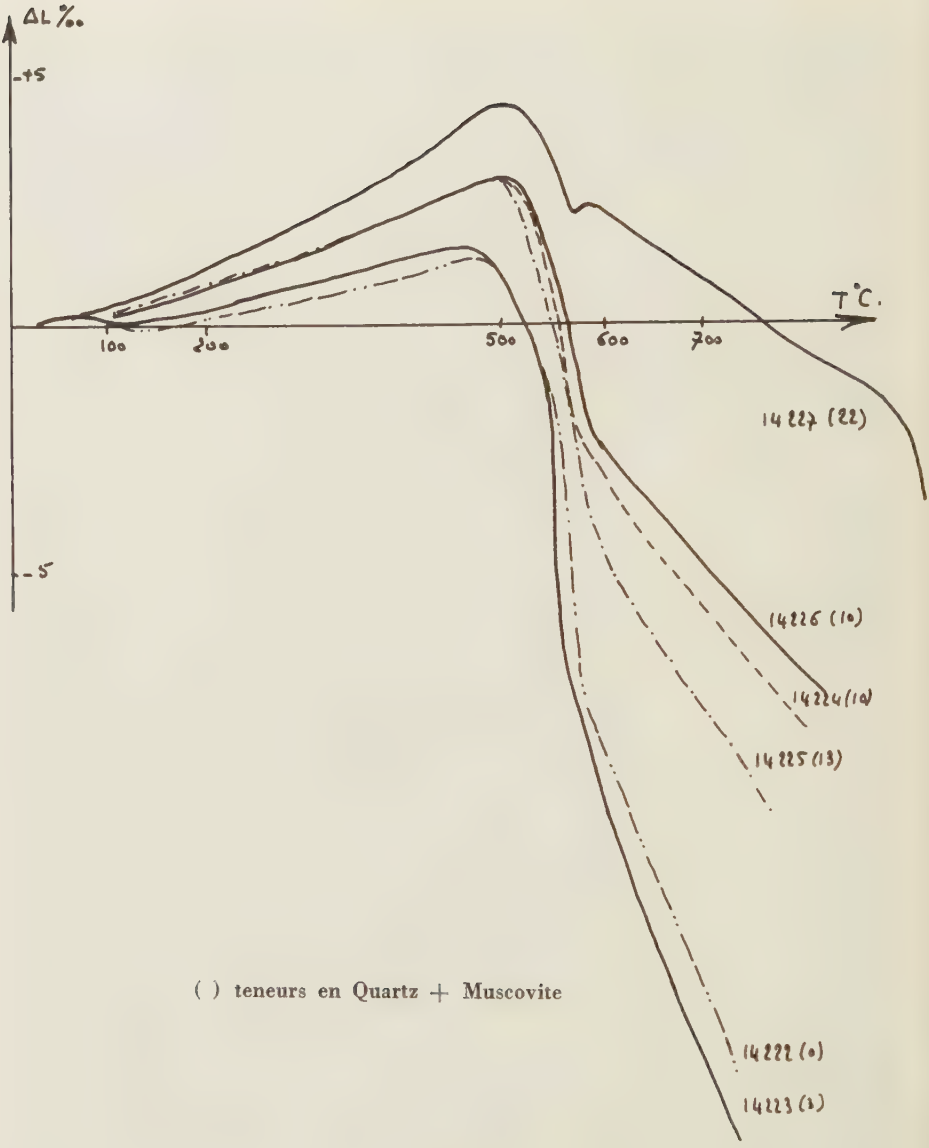
Diffraction X : Fire-clay - métahalloysite
Cristaux très fins, très peu usés.

Fig. 55

Argile des Charentes (Montguyon) n° 14 224

Diffraction X : Fire-clay.

Les cristaux sont de taille moyenne pour la plupart mais sont souvent désagrégés.



( ) teneurs en Quartz + Muscovite

Fig. 56
Aquitaine - Montguyon
Dilatométrie

Par contre, l'échantillon 14 231, bien que venant du même gisement peut être classé dans le type kaolinite car les raies du triplet 2,35 et du triplet 2,53 sont caractéristiques de la kaolinite, bien que les raies 4,17 - 4,36 - 4,47 indiquent une tendance au fire-clay.

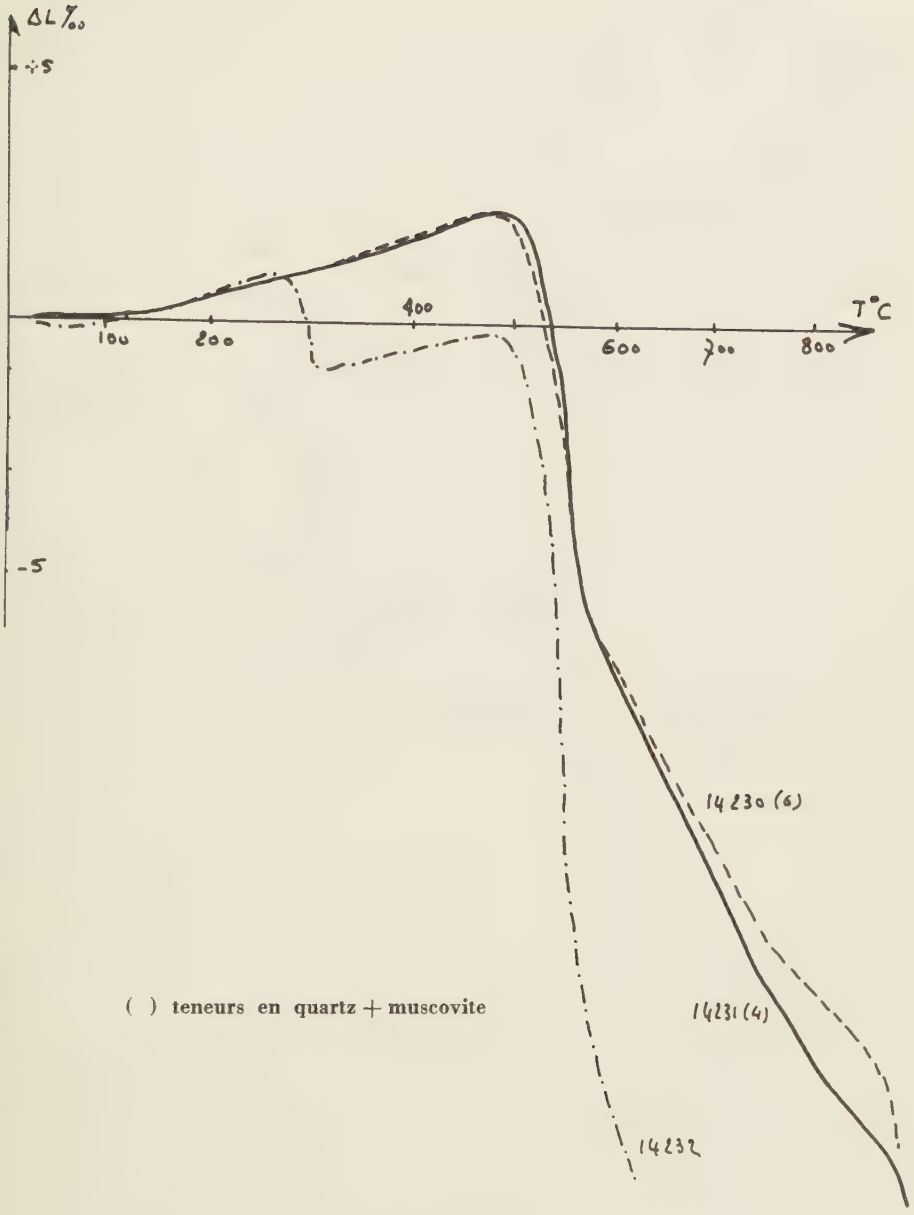


Fig. 57
Aquitaine - Montguyon
Dilatométrie

Les photographies au microscope électronique précisent le degré de cristallinité des échantillons, les clichés 54, 55, sont très caractéristiques à ce sujet et permettent de différencier nettement deux argiles très proches extraites du même gisement.

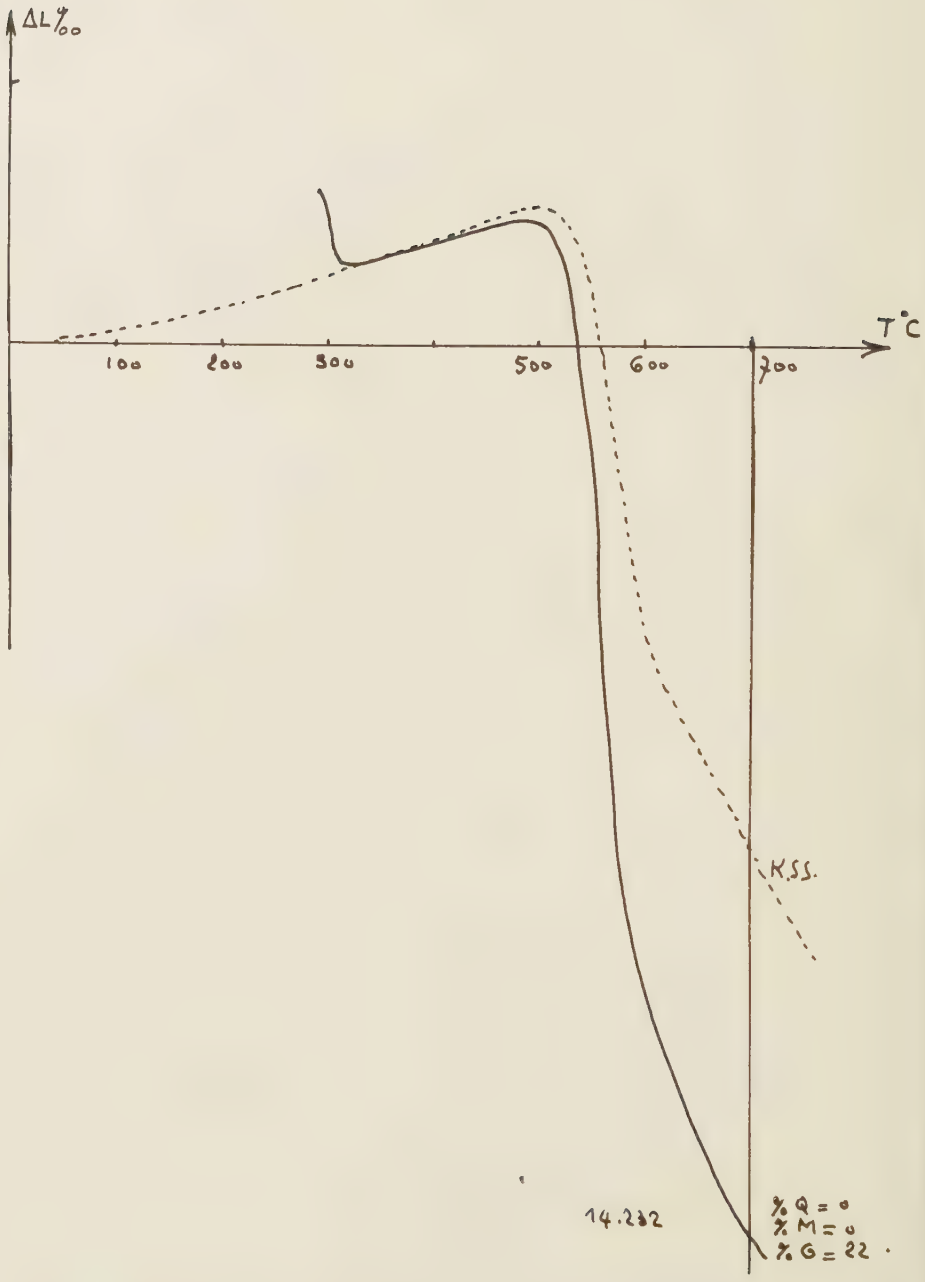


Fig. 58
Aquitaine - Montguyon
Dilatométrie rectifiée - Influence de la gibbsite

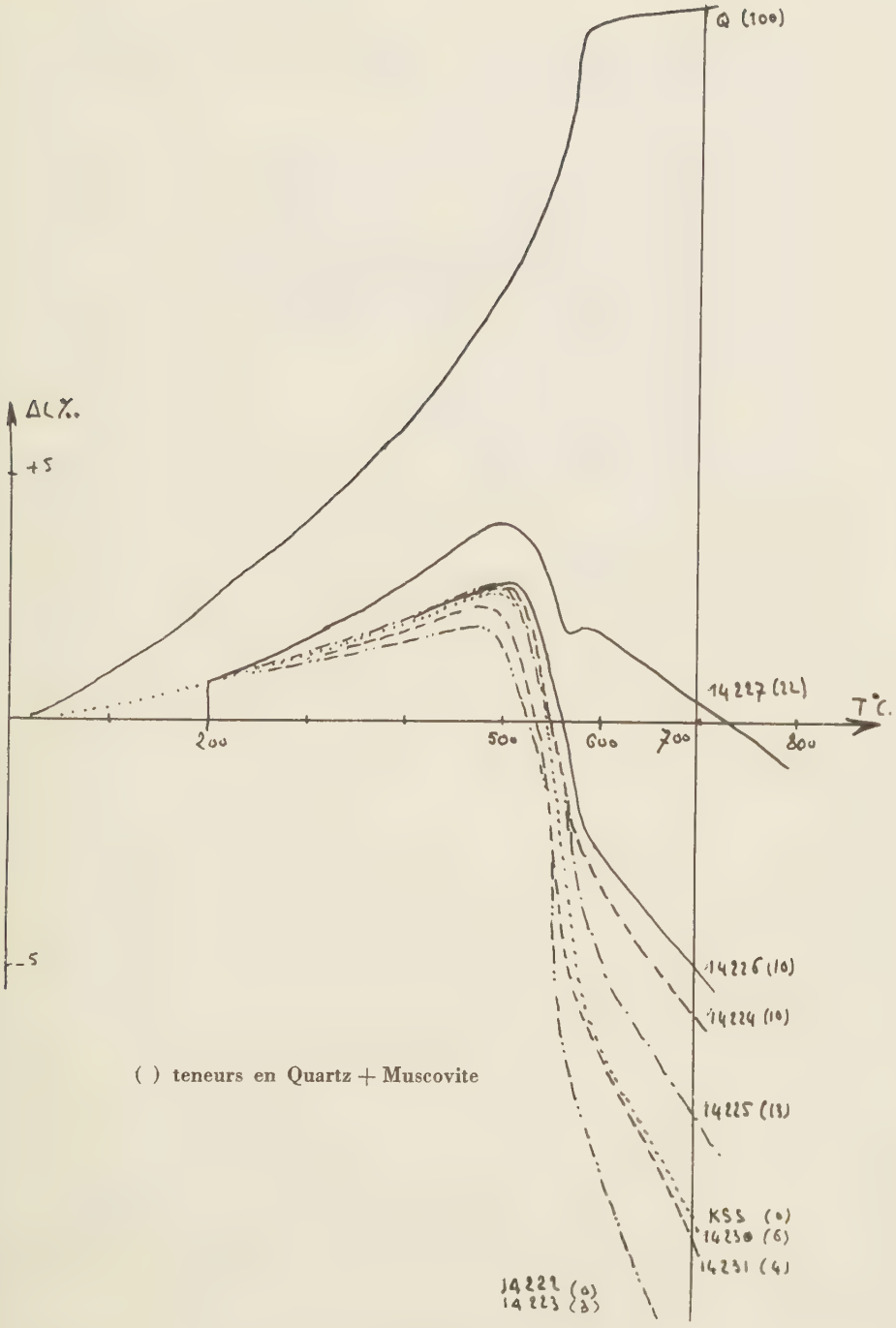


Fig. 59

Aquitaine - Montguyon

Dilatométrie rectifiée

Les figures 56 et 57 représentent les courbes de dilatation de tous les échantillons du gisement. On observe que les courbes s'étalent en fonction de la teneur en impuretés quartz + muscovite avec, toutefois, des inversions pour des teneurs voisines.

Le crochet de retrait à basse température est surtout sensible pour les échantillons les plus purs; afin d'effectuer une comparaison correte il faudrait donc, comme nous l'avons déjà fait dans cette étude, comparer les courbes en leur donnant une origine commune aux environs de 200° pour permettre une comparaison chiffrée.

L'échantillon 14 232 qui présente une forte teneur en gibbsite a une courbe tout à fait caractéristique avec son crochet entre 250 et 300° correspondant à la déshydratation de ce minéral. Au-delà, la courbe de dilatation-retrait se distingue de celle de la kaolinite par un retrait rapide à partir de 550°.

Les courbes des échantillons renfermant de la gibbsite seront donc plus basses dans cette zone que celles de la kaolinite pure comme indiqué dans la figure 58.

La figure 59 représente l'ensemble des courbes de dilatation de ces gisements avec une ordonnée commune à 200°.

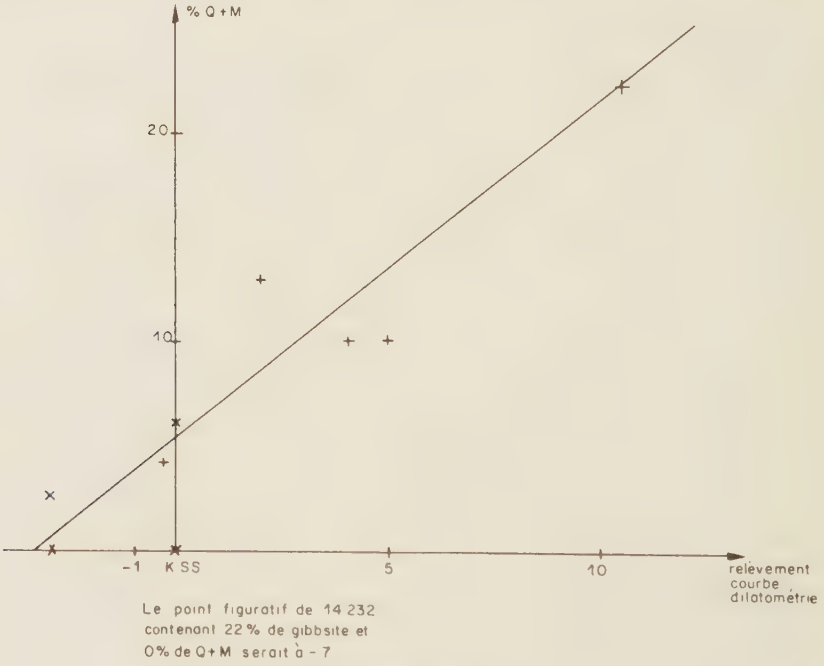


Fig. 60

Aquitaine - Montguyon

{ Teneur en Quartz + Muscovite
{ Relèvement courbe dilatométrique
700 °C.

Lorsque les échantillons ont des teneurs en impuretés quartz + muscovite inférieures à 6 % leur courbe passe en dessous de la courbe de kaolinite S.S.

La corrélation graphique entre le pourcentage de quartz + muscovite et les relèvements des courbes de dilatation à une température de 700° est indiscutable bien qu'il y ait un point figuratif anormal, comme indiqué sur la figure 60.

Une explication de l'aspect particulier de ces courbes peut être fournie par la présence en très faible teneur, dans toutes ces argiles de gibbsite, minéral qui abaisse systématiquement les courbes de dilatation.

73. — *Argiles du Bassin des Charentes — Gisement de Clérac*

Le tableau XIII comporte les analyses chimiques et minéralogiques des différents échantillons de ce gisement. Ce tableau montre que le minéral argileux est associé à un élément potassique en teneur non négligeable de 0,5 à 1 % conventionnellement défini comme de la muscovite et à un quartz ayant des teneurs de 2 à 9 %; les autres impu-

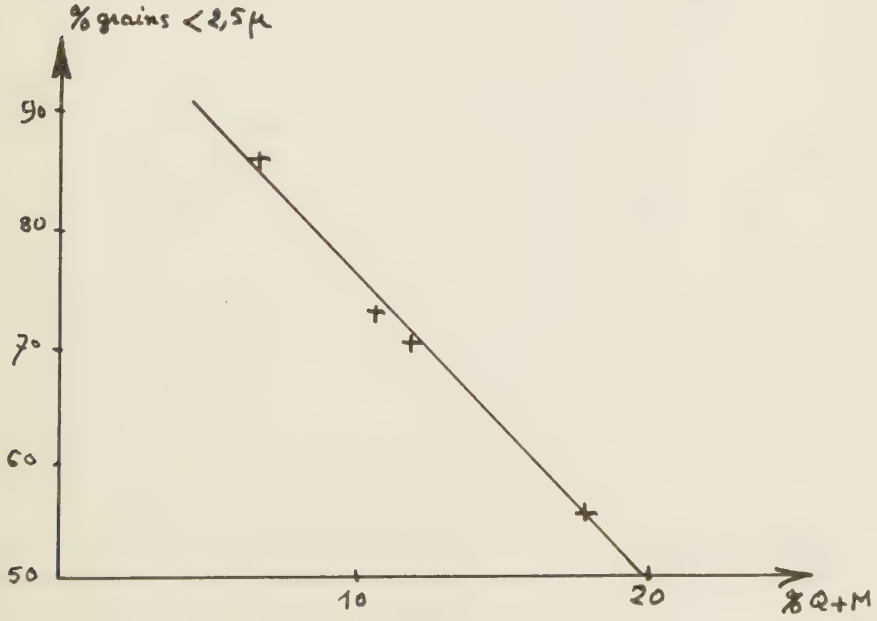


Fig. 61

Aquitaine - Clérac

Corrélation { Teneur en Quartz + Muscovite
Granulométrie

TABLEAU XIII

Argiles des Charentes - Gisement de Clérac

N°	P.F.	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Total	% < 2,5 µ	% Q. R.X.	Ident. R.X.	% Q. calc.	% Musc. calc.	% Gibb. calc.
14 287	14,01	44,39	37,4	1,33	1,21	0,50	0,12	0,52	0,08	99,56	86	2	K/FC moy. cryst.	2	4,5	2
14 288	13,43	44,35	37,73	1,84	1,00	0,35	0,16	0,54	0,09	99,49	72,5	7	K/FC a.b. cryst.	7	4,5	6
14 289	11,3	50,03	34,76	1,23	1,37	0,44	—	1,06	0,12	100,31	56,5	7	»	9	9	—
14 290	12,44	46,59	36,71	1,12	1,25	0,27	0,05	1,17	0,14	99,74	70,8	3	»	2	10	—

retés, oxyde de fer et oxyde de titane, sont l'une et l'autre en teneurs comprises entre 1 et 2 % et les oxydes alcalino-terreux sont à des teneurs très faibles.

En effectuant sur ces produits l'analyse rationnelle dans les mêmes conditions que sur les échantillons de kaolins et d'argiles précédents, on obtient des teneurs en quartz très comparables à celles obtenues par diffraction X.

Il est à noter la présence d'alumine libre gibbsite associée au quartz dans des proportions voisines de celles de la kaolinite S.S.

La corrélation entre d'une part la granulométrie et d'autre part la teneur en impuretés quartz + muscovite est bonne comme l'indique la figure 61.

L'échantillon 14 287 qui contient la plus faible proportion d'impuretés peut être admis comme caractéristique de ce fond argileux.

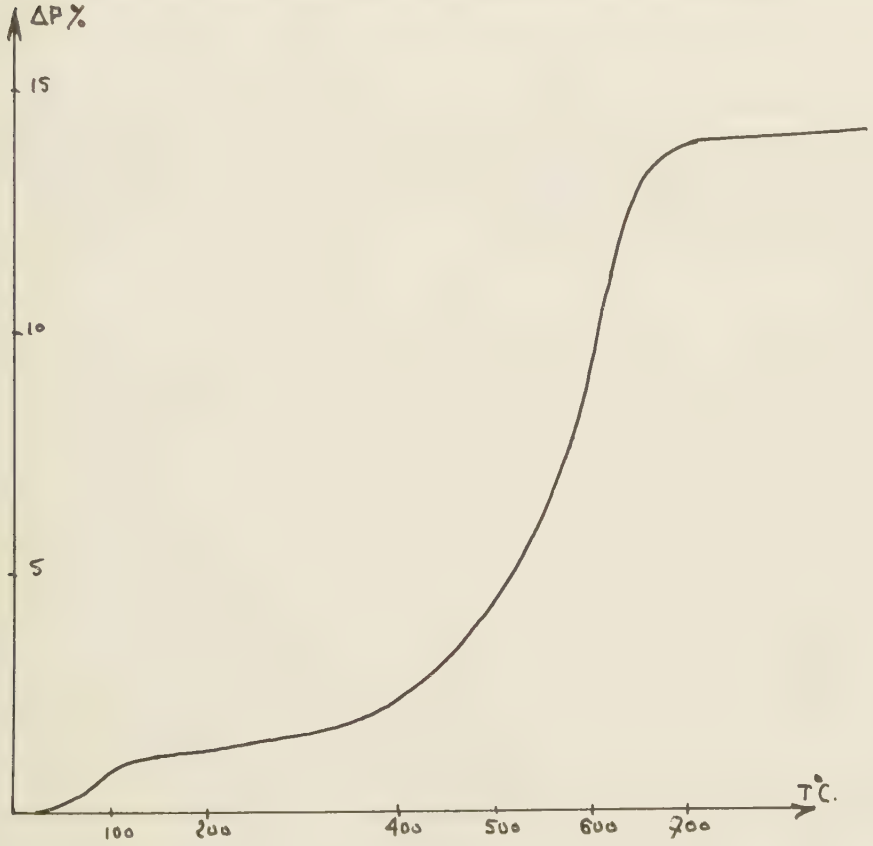


Fig. 62
Aquitaine - Clérac
14 287
Thermogravimétrie

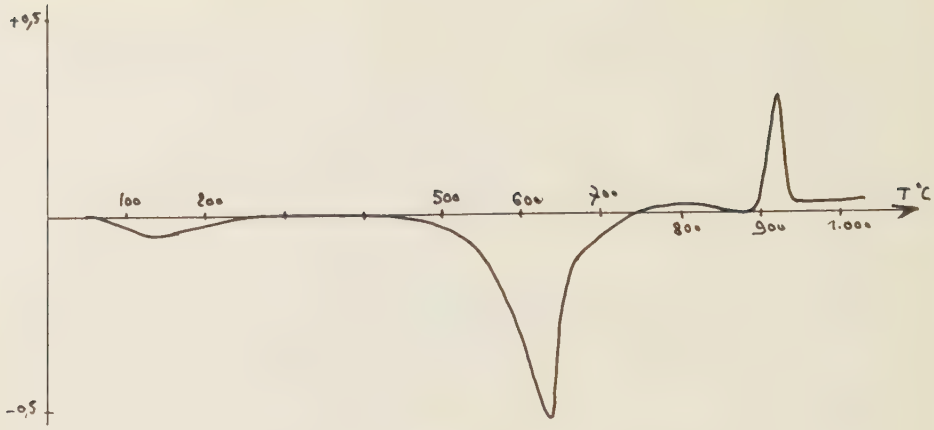


Fig. 63
Aquitaine - Clérac
14 287
Analyse thermique différentielle

L'analyse thermogravimétrique de cet échantillon montre un très léger départ d'eau aux environs de 100° et au-delà un comportement à la déshydratation sensiblement identique à celui d'une kaolinite S.S., mais la décomposition s'étend sur un intervalle de températures beaucoup plus grand de 300 à 650°.

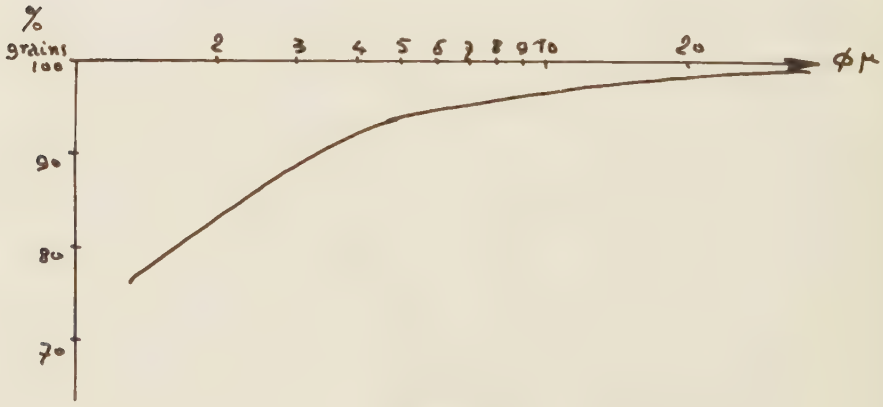


Fig. 64
Aquitaine - Clérac
14 287
Granulométrie

L'importance de cette déshydratation entre 100 et 650° est de 13,5 %, c'est-à-dire qu'elle est très voisine de celle de la kaolinite, comme l'indique la figure 62.

La figure 63 donne la courbe d'analyse thermique différentielle de cet échantillon dont les indications recoupent les renseignements fournis par l'analyse thermogravimétrique; il est à noter que les crochets exothermiques et endothermiques sont relativement peu étalés.

La figure 64 donne la courbe d'analyse granulométrique par sédimentation qui montre une faible proportion 82 % de grains de diamètre inférieur à 2 microns.

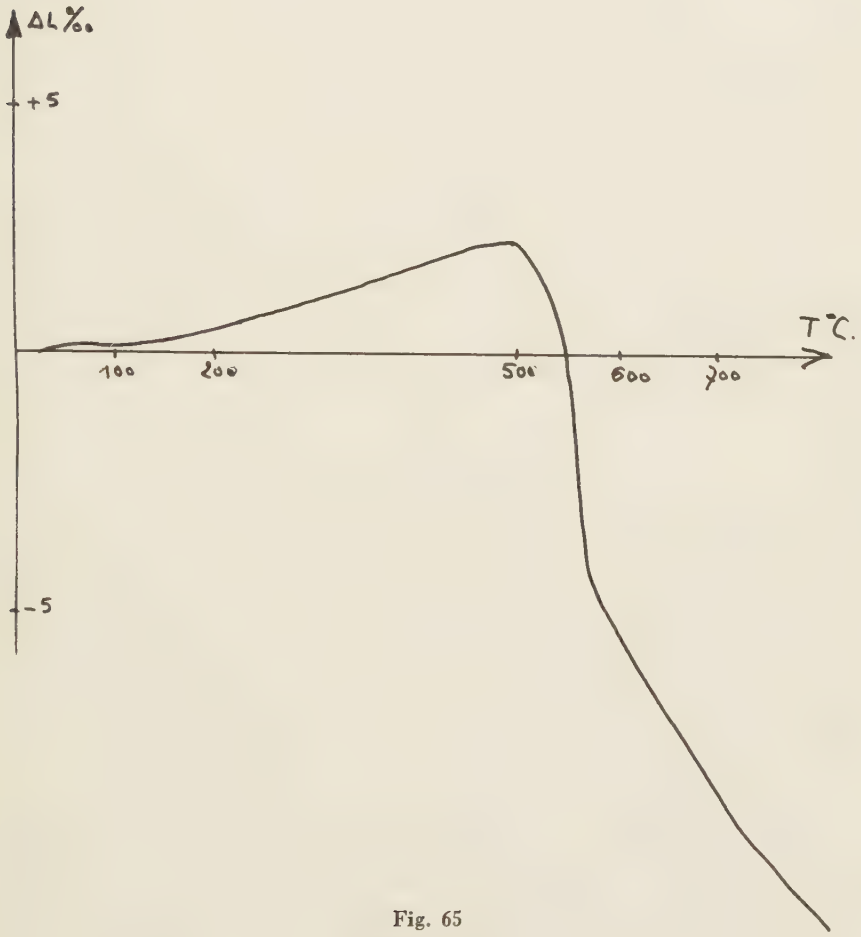


Fig. 65
Aquitaine - Clérac
14 287
Dilatométrie

En ce qui concerne l'étude dilatométrique de cet échantillon, la figure 65 donne la courbe de dilatation qui présente un infléchissement entre 50 et 200°, caractéristique des départs d'eau faiblement liés

du type halloysitique à 4 (H_2O) mais, au-delà, la courbe est proche de celle d'une kaolinite S.S. avec un relèvement de cette courbe dû à la teneur en muscovite de 4,5 %, la muscovite relevant les courbes à peu près dans les mêmes proportions que le quartz.

En résumé, la dilatation du fond argileux est très voisine de celle de la kaolinite de référence.

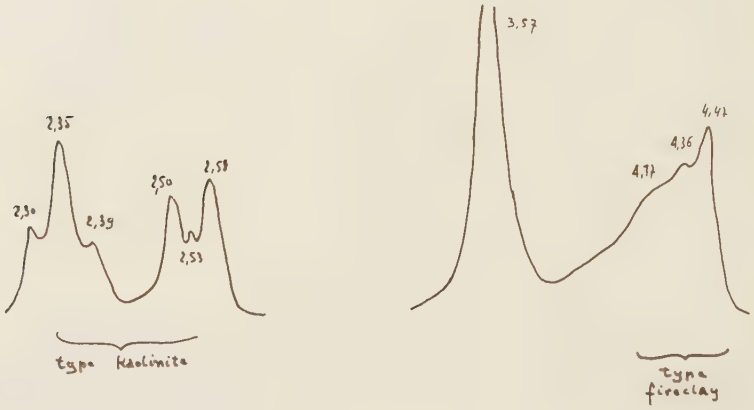


Fig. 66
Aquitaine - Clérac
14 287
Diagramme diffraction rayons X

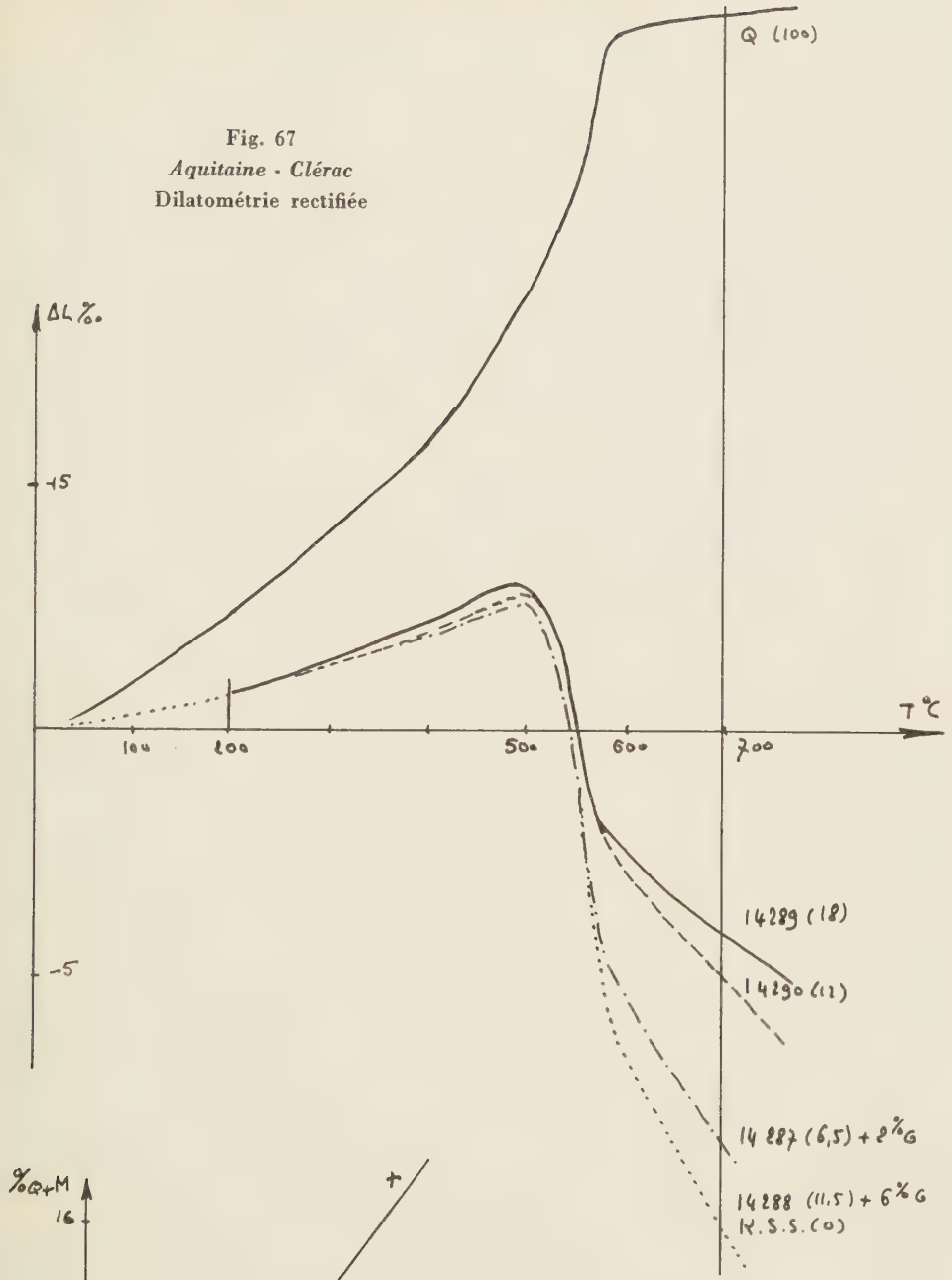
L'examen par diffraction des rayons X de cet échantillon fait apparaître un type intermédiaire entre kaolinite S.S. et fire-clay, bien que l'échantillon soit plutôt du type fire-clay en raison de l'effet de bande marqué dans la zone des raies 4,17 - 4,36 - 4,47, car les raies du triplet 2,30 - 2,35 - 2,39 sont caractéristiques de la kaolinite (figure 66).

Sur la figure 67 sont rassemblées les courbes de dilatation de tous les échantillons de ce gisement.

Cette figure montre une discordance entre l'étalement des courbes et les teneurs en impuretés : quartz + muscovite. Ceci est dû au fait que les échantillons renferment des impuretés dont les effets se contrarient : muscovite et quartz donnant gonflement et dilatation avec relèvement de la courbe, alors que la gibbsite donne un retrait et un abaissement de la courbe.

La corrélation établie graphiquement sur la figure 68 est impossible à établir lorsqu'il y a de la gibbsite, dont la présence est tout de même relativement rare dans la plupart des gisements d'argile utilisée dans les industries céramiques.

Fig. 67
Aquitaine - Clérac
Dilatométrie rectifiée



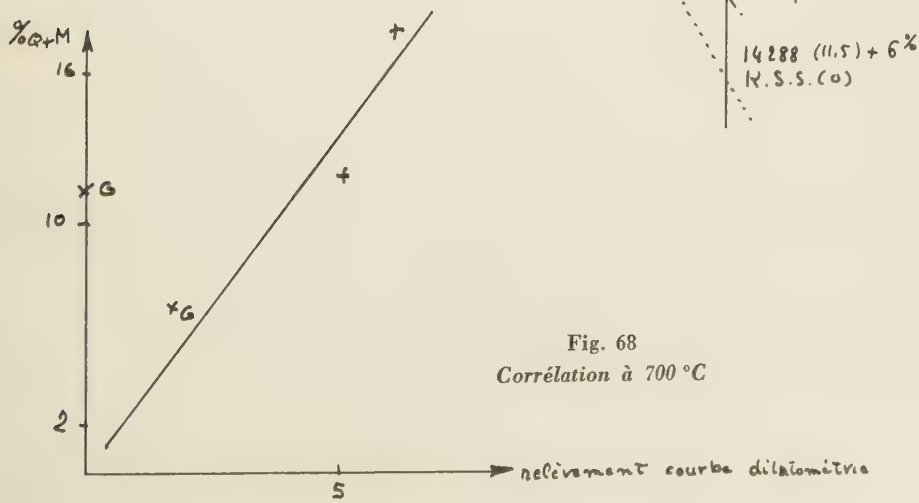


Fig. 68
Corrélation à 700 °C

Sous cette dénomination des argiles de la Gironde sont classées les argiles exploitées dans les Charentes aux environs de Montguyon, Orignolles et Le Fouilloux, mais elles ne renferment pas de gibbsite.

Le tableau XIV comprend les analyses chimiques et minéralogiques des échantillons étudiés avec leur teneur en quartz obtenue par diffraction des rayons X et par calcul, ainsi que leur teneur en muscovite obtenue également par calcul.

Les impuretés rencontrées le plus souvent sont en effet le quartz dont les proportions sont très variables, allant de quelques traces à plus de 30 %; un minéral micacé potassique conventionnellement défini comme étant une muscovite en proportions comprises entre quelques traces et 10 %; l'oxyde de fer et l'oxyde de titane, dont les teneurs

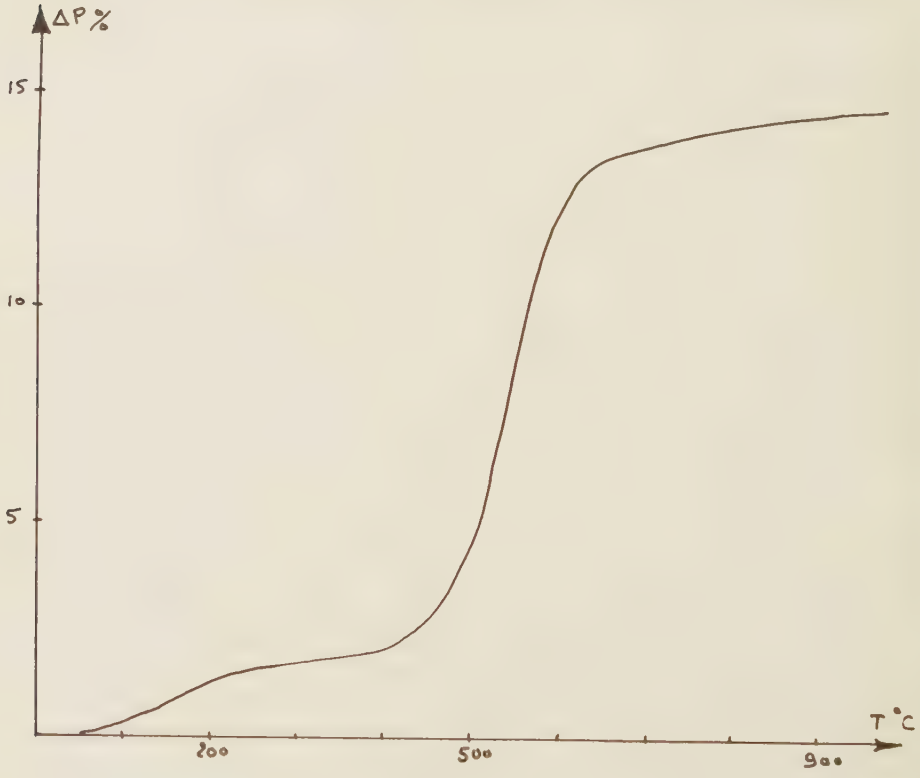


Fig. 69
Aquitaine - Gironde
14 357
Thermogravimétrie

TABLEAU XIV

Argiles de la Gironde

N°	P.F.	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Total	% < 2,5 µ	% Q R.X.	Ident. R.X.	% Q calc.	% Musc. calc.	% Q+M calc.
14 358	11,51	52,44	33,5	1,18	0,53	0,23	0,04	0,10	0,06	99,59	74,8	15		13	—	13
14 359	11,02	52,94	33,34	0,91	0,89	0,23	0,12	0,26	0,05	99,76	55,5	12,5		13	2	15
14 360	10,8	52,4	32,9	1,41	1,17	0,24	0,15	0,66	0,06	99,79	72,5	16		14	5,5	19,5
14 361	12,8	45,4	38,2	1,43	1,03	0,23	0,04	0,53	0,05	99,71	89,5	tr.		—	5	5
14 346	11,6	49,02	35	1,41	1,11	0,34	0,16	0,76	0,10	99,50	56	8	micas	8	6,5	14,5
14 347	11,64	49,1	34,8	1,03	1,31	0,30	0,16	1,09	0,07	99,50	56	7	»	8	9	17
14 348	11,75	48,9	35	1,31	1,17	0,26	0,15	0,75	0,09	99,38	64	7	»	6,5	6,5	13
14 349	10,57	53,3	31,9	1,43	1,12	0,34	0,12	0,78	0,15	99,71	46,5	14,5	»	15,5	6,5	22
14 350	9,23	57,4	29,8	1,19	1,14	0,30	0,10	0,92	0,05	100,13	53,5	17	»	22	8	30
14 351	8,17	63,8	24,9	1,08	0,97	0,28	0,12	0,77	0,04	100,13	47,5	29	»	34	6,5	40,5
14 352	11,7	48,7	35,1	1,37	1,69	0,23	tr.	0,53	0,05	99,37	73	6	tr. micas	7	5	12
14 353	11,5	50,1	34,3	1,36	1,79	0,28	0,16	0,51	0,05	100,05	70,5	7		9,5	5	14,5
14 354	12,8	47,02	37,1	1,13	1,2	0,27	0,07	0,36	0,03	99,98	78,5	tr.		3,5	3	6,5
14 355	11,02	51,5	33,4	1,42	1,42	0,22	0,08	0,77	0,04	99,87	61	12	tr. micas	12	6,5	18,5
14 356	9,26	55,9	28,9	1,57	2,47	0,11	0,39	1,19	0,15	99,94	56,5	15	micas anatase	21	10	31
14 357	13,1	46,8	36,6	2,07	0,84	0,07	0,12	0,25	0,06	99,91	55,5	5,5	kaol. anatase	3,5	2	5,5

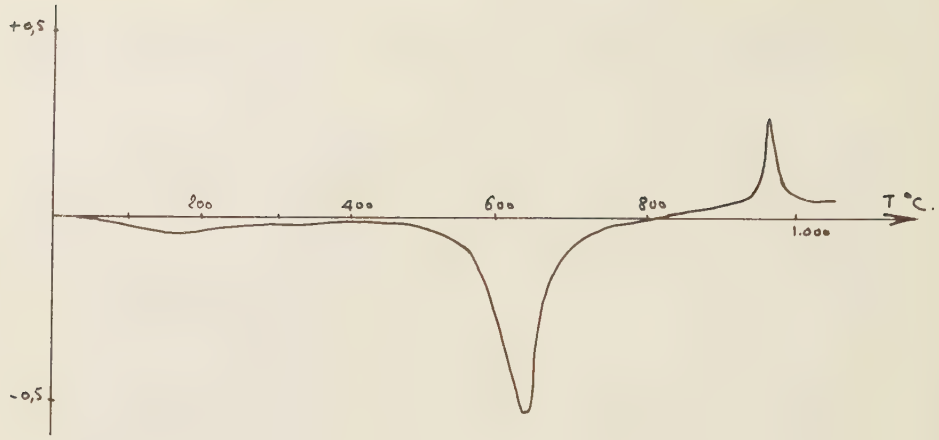


Fig. 70
Aquitaine - Gironde
14 357
Analyse thermique différentielle

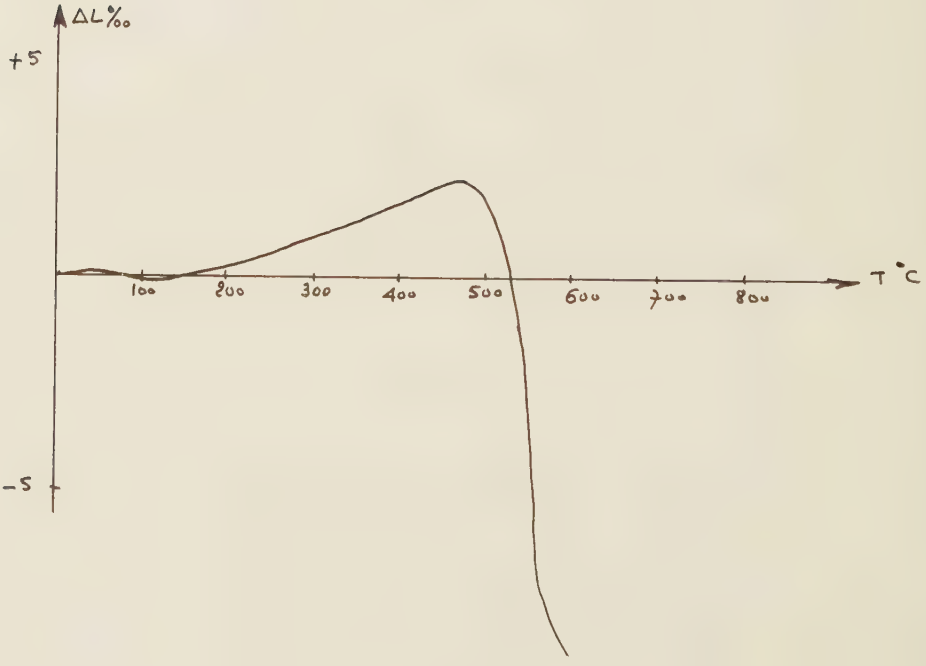


Fig. 71
Aquitaine - Gironde
14 357
Dilatométrie

respectives sont de l'ordre de 1 % et atteignent ou dépassent légèrement 2 %, ceci tout à fait exceptionnellement; les oxydes alcalino-terreux et sodiques qui sont présents en très faible quantité dans tous les échantillons.

Le dosage du quartz par rayons X est en bonne concordance avec son calcul à partir de l'analyse chimique.

741. — *Etude du fond argileux.*

L'échantillon 14 357 est celui semblant présenter le moins d'impuretés et celui qui a été choisi pour caractériser le fond argileux du gisement.

La figure 69 donne l'analyse thermogravimétrique de cet échantillon qui montre une similitude avec la courbe correspondante de la kaolinite S.S., sauf en ce qui concerne un faible départ d'eau entre 20 et 200°. La perte d'eau entre 200 et 800° (13 %) est en effet proche de la teneur théorique de la kaolinite.

La figure 70 donne la courbe d'analyse thermique différentielle de cet échantillon qui se rapproche de celle d'une kaolinite à part le faible départ d'eau à basse température et la faible importance du crochet exothermique.

La figure 71 donne la courbe de dilatation de l'échantillon représentatif qui montre un faible départ d'eau entre 20 et 200° et au-delà une courbe du type kaolinite avec toutefois un retrait plus rapide dans la zone 450-550° que pour la courbe type de kaolinite S.S.

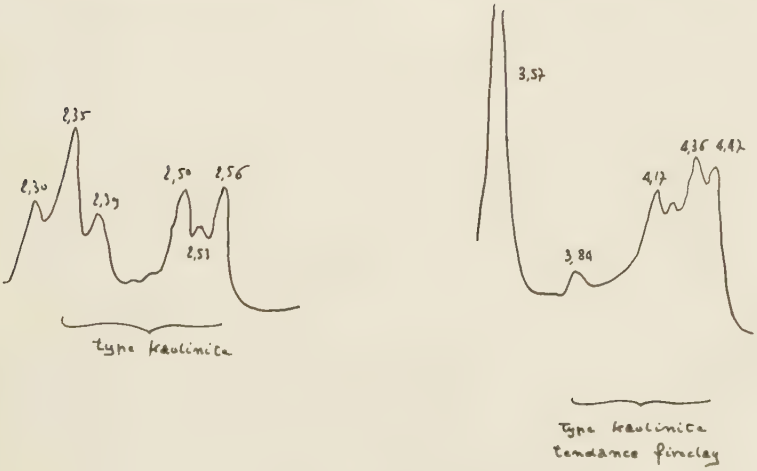


Fig. 72
Aquitaine - Gironde
14 357
Diagramme diffraction rayons X

La figure 72 donne l'analyse par diffraction aux rayons X de l'échantillon représentatif. Les raies du triplet 2,35 sont caractéristiques de la kaolinite et celles du triplet 4,36, tout en rappelant la kaolinite, montrent une légère tendance vers le type fire-clay.

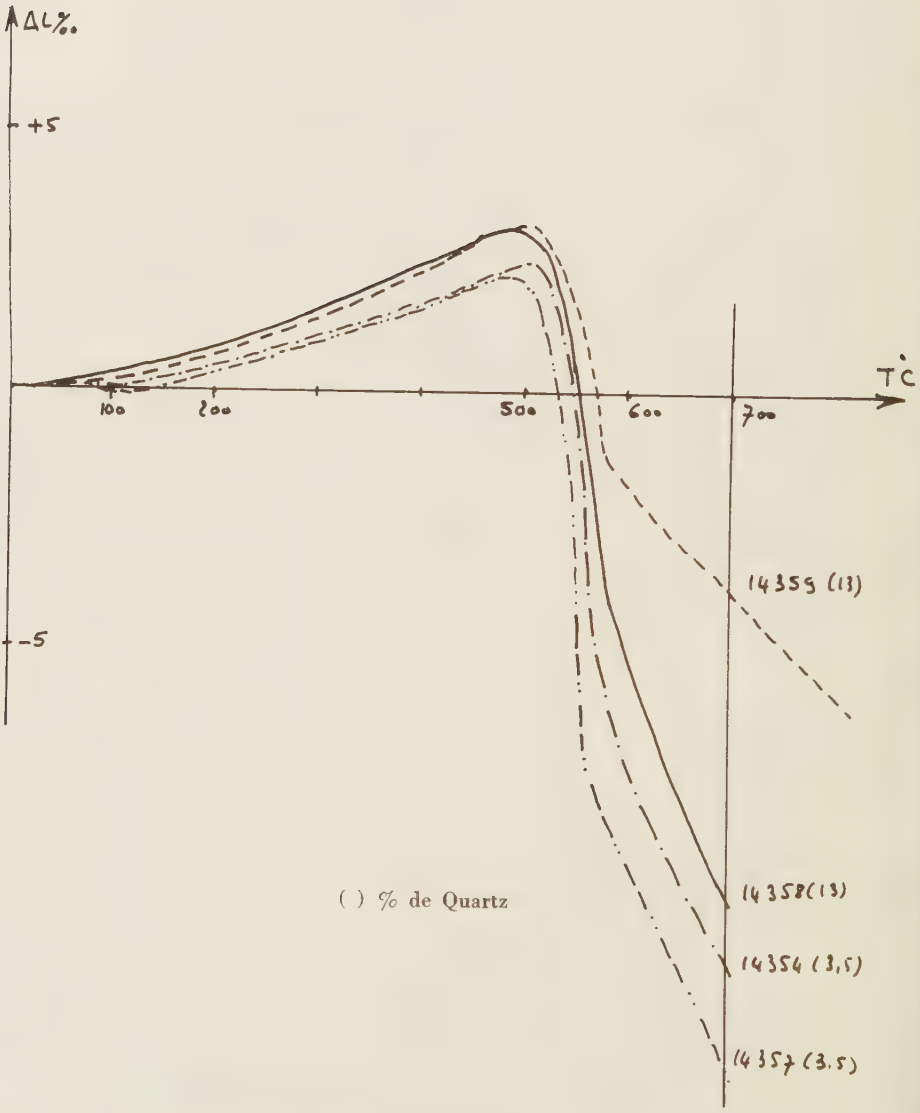


Fig. 73
Aquitaine - Gironde
Dilatométrie pour argiles à 0-3 % Muscovite.
Influence du Quartz.

En résumé, il s'agit d'une kaolinite à légère tendance vers le fireclay.

742. — *Etude dilatométrique des argiles du gisement.*

Etant donné le grand nombre d'échantillons disponible dans ce gisement, il est possible de tenter de les grouper afin de chercher s'il existe une corrélation entre leur dilatation et une seule variable.

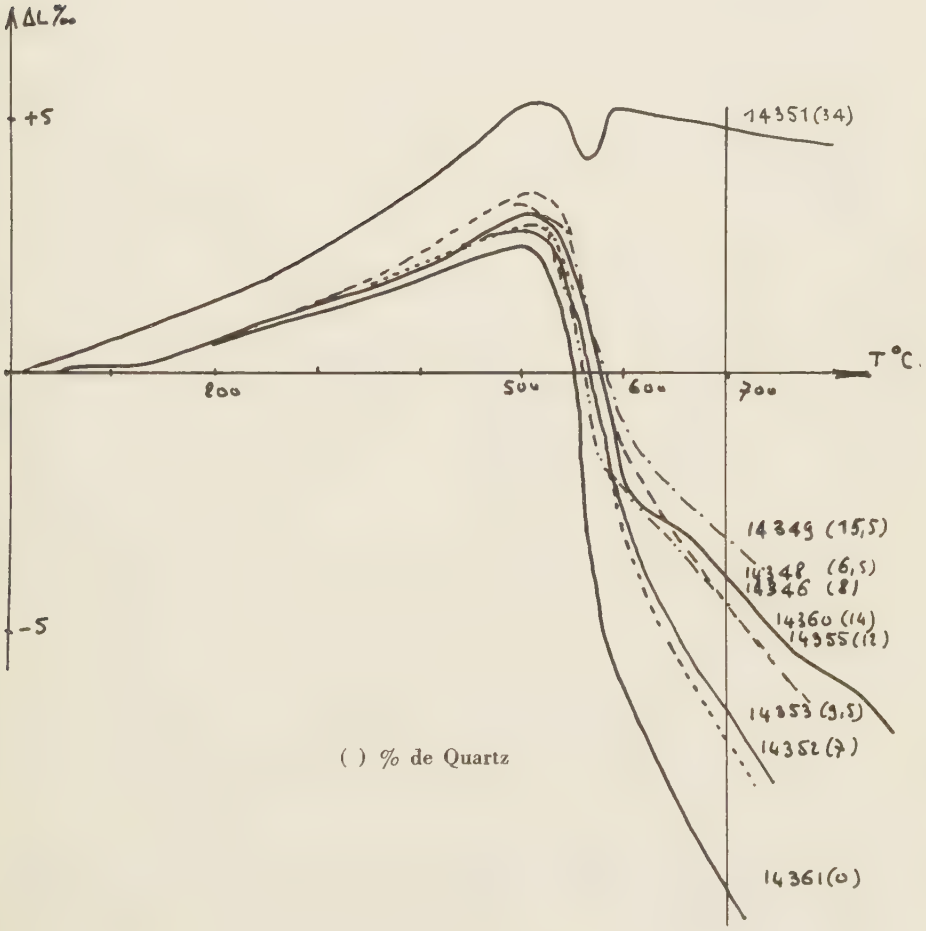


Fig. 74
Aquitaine - Gironde
Dilatométrie pour Argiles à 5 - 6,5 % Muscovite.
Influence du Quartz.

7421. — Influence de la teneur en quartz.

Sur la figure 73 ont été portées les courbes de dilatation d'échantillons dont la teneur calculée en muscovite est comprise entre 0 et 3 %.

Il ne semble pas qu'il y ait de corrélation entre le relèvement de la courbe représentative et le pourcentage de quartz.

Sur la figure 74 ont été portées les courbes de dilatation ayant une teneur calculée en muscovite comprise entre 5 et 6,5 %.

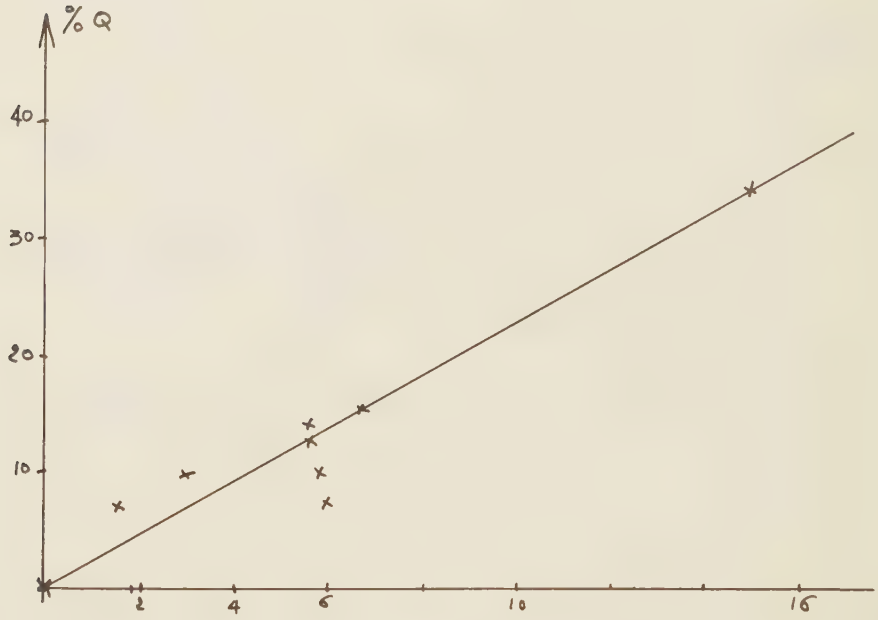


Fig. 75

Aquitaine - Gironde

Cas des Argiles à 5 - 6,5 % Muscovite.

Corrélation { Teneur en Quartz / Relèvement courbe dilatométrique

700 °C.

D'une façon générale on note que le relèvement des courbes est en corrélation avec le pourcentage de quartz sauf pour un seul échantillon (fig. 75).

7422. — Influence de la teneur en muscovite.

Sur la figure 76 sont rassemblées les courbes de dilatation des échantillons d'argile ayant un pourcentage de quartz voisin de 8 %

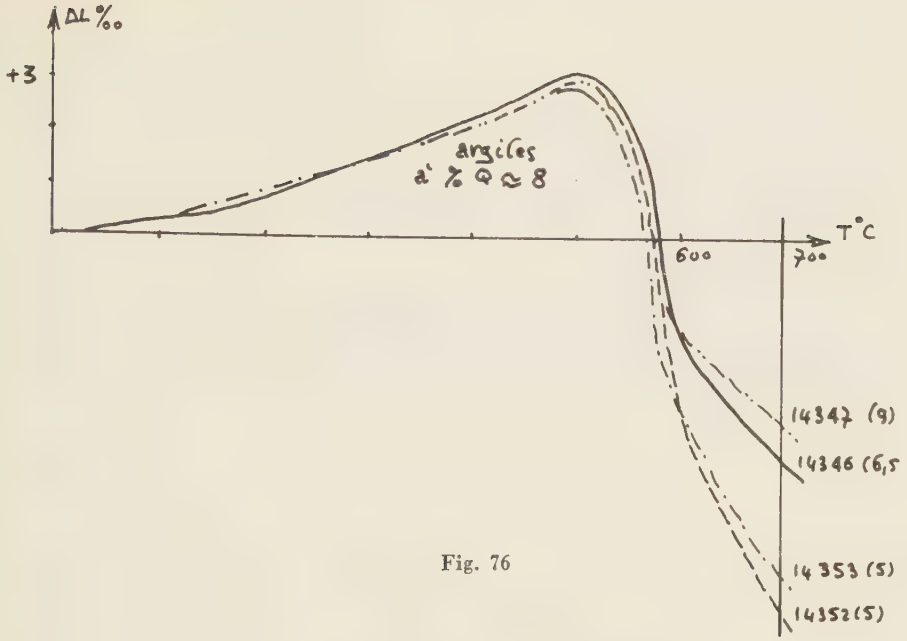
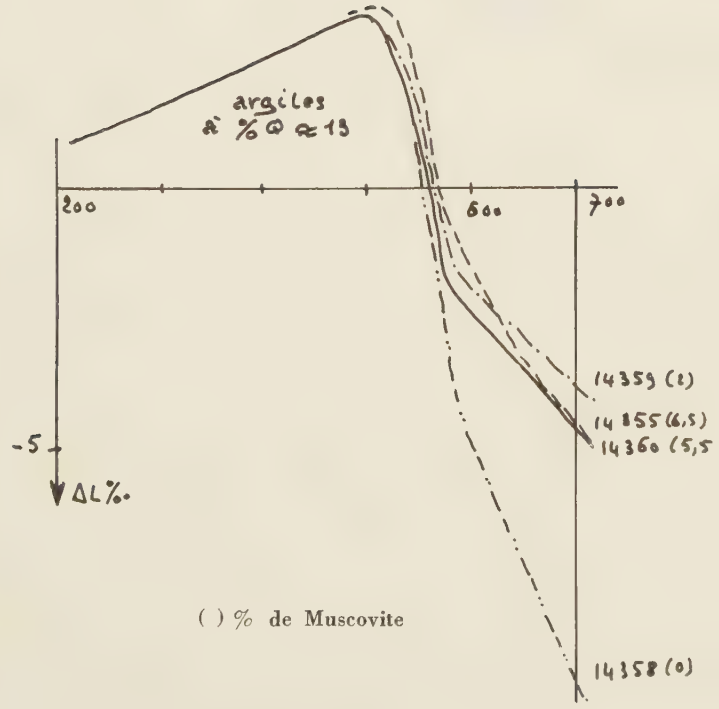


Fig. 76



( ) % de Muscovite

Fig. 77

Aquitaine - Gironde

Dilatométrie pour argiles à $\left\{ \begin{array}{l} \approx 8\,\% \text{ de Q.} \\ \approx 13\,\% \text{ de Q.} \end{array} \right.$

Influence de la Muscovite

et sur la figure 77 les courbes de dilatation d'échantillons d'argile ayant un pourcentage de quartz voisin de 13 %.

Pour ces deux courbes, on note dans ce cas un sensible relèvement des courbes quand la teneur en muscovite augmente et une corrélation entre les pourcentages de muscovite et le relèvement des courbes sauf pour un échantillon.

7423. — En conclusion, il ne semble pas possible d'établir par dilatométrie à l'échauffement une distinction entre quartz et musco-

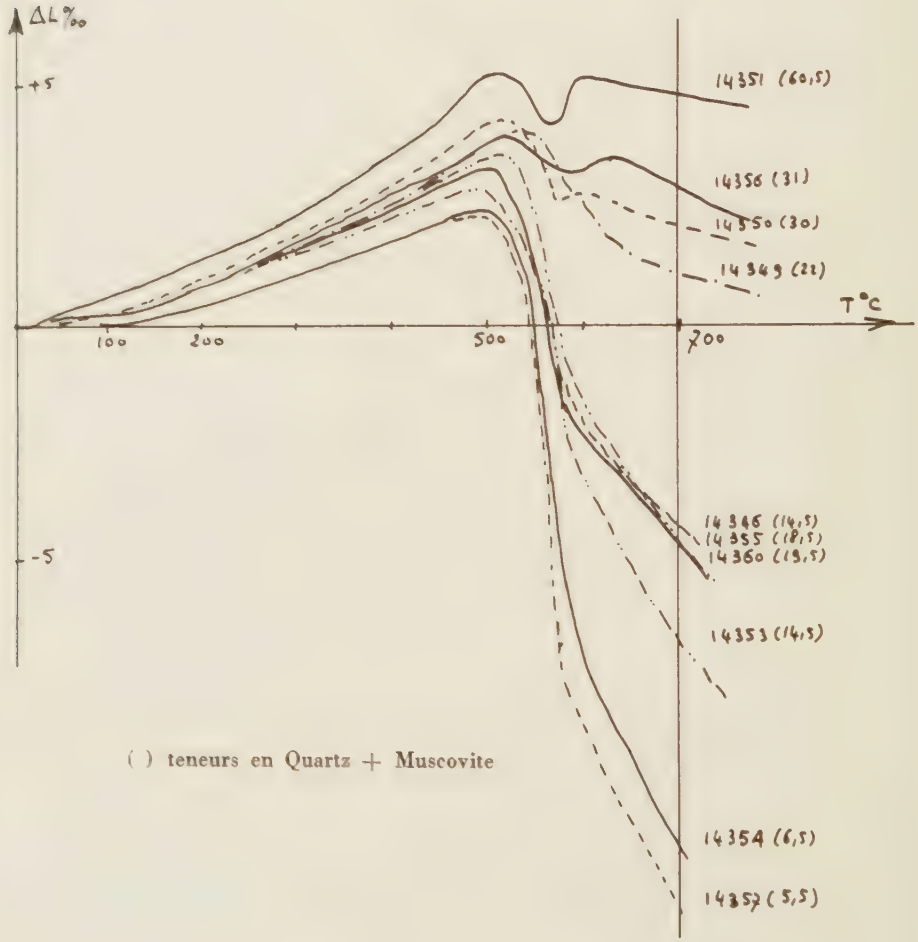


Fig. 78
Aquitaine - Gironde
Dilatométrie

vite, l'importance du gonflement provoqué par la présence de ces deux minéraux étant sensiblement la même pour chacun d'eux.

Il est toutefois possible de doser la somme muscovite + quartz, tout au moins semi-quantitativement. La figure 78 porte les courbes des échantillons avec l'indication des teneurs quartz + muscovite.

D'une façon générale, on note que les courbes se classent dans l'ordre des teneurs croissantes quartz + muscovite mais l'influence de la présence de ces deux minéraux sur la dilatation ne semble pas contrôlée par une relation du premier ordre, les points figuratifs des échantillons se répartissant de façon assez proche d'ailleurs de part et d'autre d'une courbe et non d'une droite, comme l'indique la figure 79.

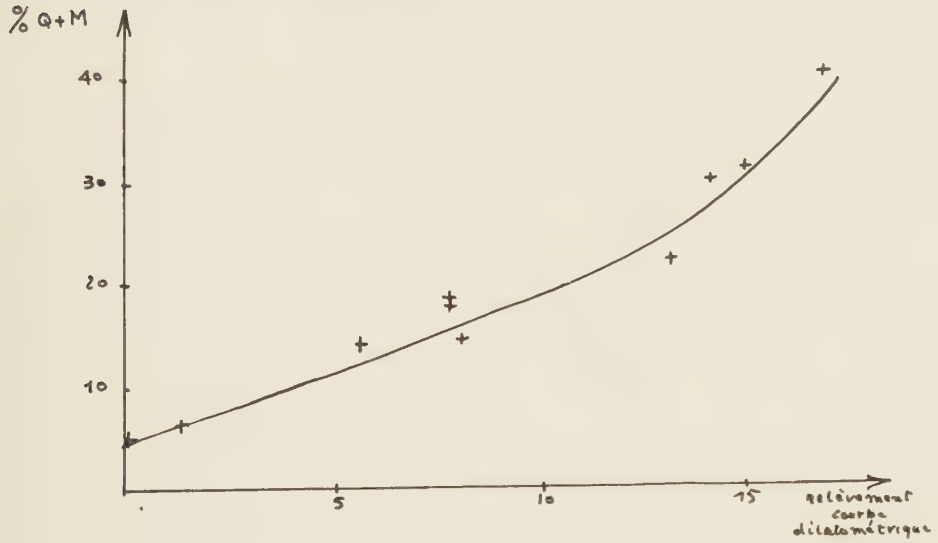


Fig. 79

Aquitaine - Gironde

Corrélation { Teneur en Quartz + Muscovite / Relèvement courbe dilatométrique à 700 °C

75. — *Argiles du Bassin de Dordogne - Gisement de Neuvic*

L'étude du fond argileux de ce gisement montre qu'il contient en quantités très variables les impuretés suivantes :

— quartz, de quelques traces à 2 %,

— muscovite, en admettant que cela soit ce minéral qui contienne le K_2O détecté dans les analyses chimiques, de quelques traces à 7 %,

— gibbsite dont les teneurs vont de quelques traces à 12 %, ce qui est un pourcentage important dans une argile,
— enfin, le fer, le titane, le calcium, qui sont en pourcentages normaux, c'est-à-dire allant de 0,3 à 2 % à titre exceptionnel pour fer et titane et de 0,2 à 0,8 pour le calcium.

Le tableau XV donne les analyses chimiques, minéralogiques par diffraction aux rayons X et granulométrie des échantillons étudiés ainsi que leur teneur calculée en quartz, muscovite et gibbsite.

C'est l'échantillon 14 336 qui sera pris comme représentatif du gisement car il est un de ceux qui sont les plus purs.

La figure 80 donne la courbe de thermogravimétrie de cet échantillon type, courbe très proche de celle d'une kaolinite S.S. avec cependant un léger départ d'eau entre 20 et 400°.

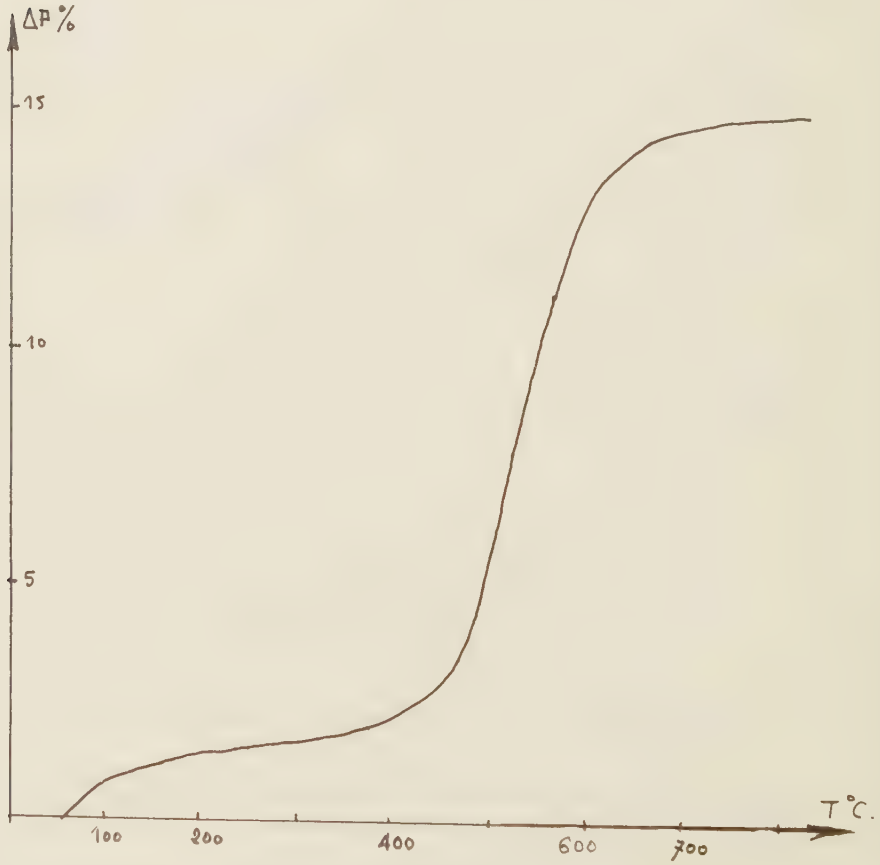


Fig. 80
Aquitaine - Neuvic
14 336
Thermogravimétrie

Tableau XV

Argiles de Dordogne — Gisement de Neuvic

N°	P.F.	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Total	% < 2,5 µ	% Q. R.X.	Ident. R.X.	% Q. calc.	% Musc. calc.	% Gibb. calc.
14 335	14,06	44,62	40,09	0,43	0,30	0,78	—	0,05	0,04	100,37	89,5	tr.	K. très bien crist.	—	—	2
14 336	13,67	44,62	38,98	0,73	0,57	0,69	—	0,13	0,04	99,43	87	tr.	d°	—	—	1
14 337	13,33	44,47	38,38	1,32	1,02	0,62	0,18	0,34	0,12	99,78	84,2	tr.	F.C.	—	2,5	—
14 338	13,11	45,56	36,86	0,79	1,81	0,69	—	0,84	0,14	99,80	94,4	tr.	F.C.	2	7	—
14 339	17,56	36,17	43,82	1,07	0,67	0,25	—	—	0,07	99,61	43	tr.	tr. gibb.	—	—	12

La figure 81 donne l'analyse thermique différentielle de l'échantillon type, la courbe présentant un crochet exothermique important aussi net que celui d'une kaolinite S.S.

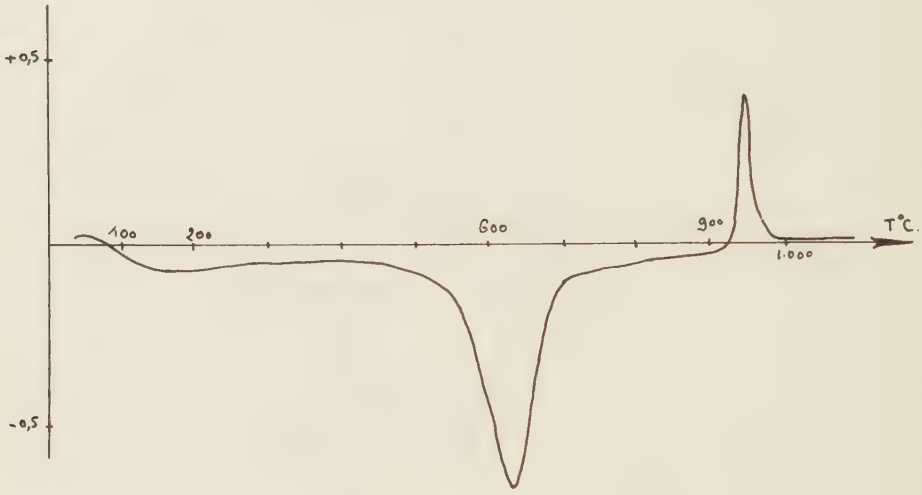


Fig. 81
Aquitaine - Neuvic
14 336
Analyse thermique différentielle

La figure 82 donne la granulométrie de l'échantillon type; la courbe indique une proportion normale de grains fins.

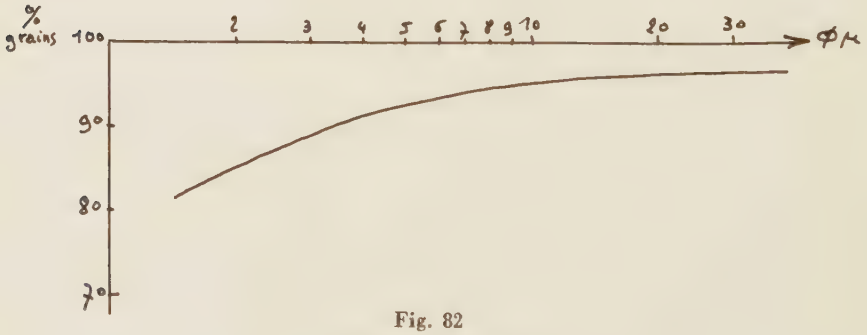


Fig. 82
Aquitaine - Neuvic
14 336
Granulométrie

La figure 83 donne la courbe de dilatométrie de l'échantillon type qui présente deux caractéristiques particulières :

— tout d'abord un crochet peu accentué entre 50 et 150°, caractéristique d'un faible départ d'eau,
— en second, un retrait plus rapide et plus important dans la zone 450-600° que celui de la kaolinite S.S.

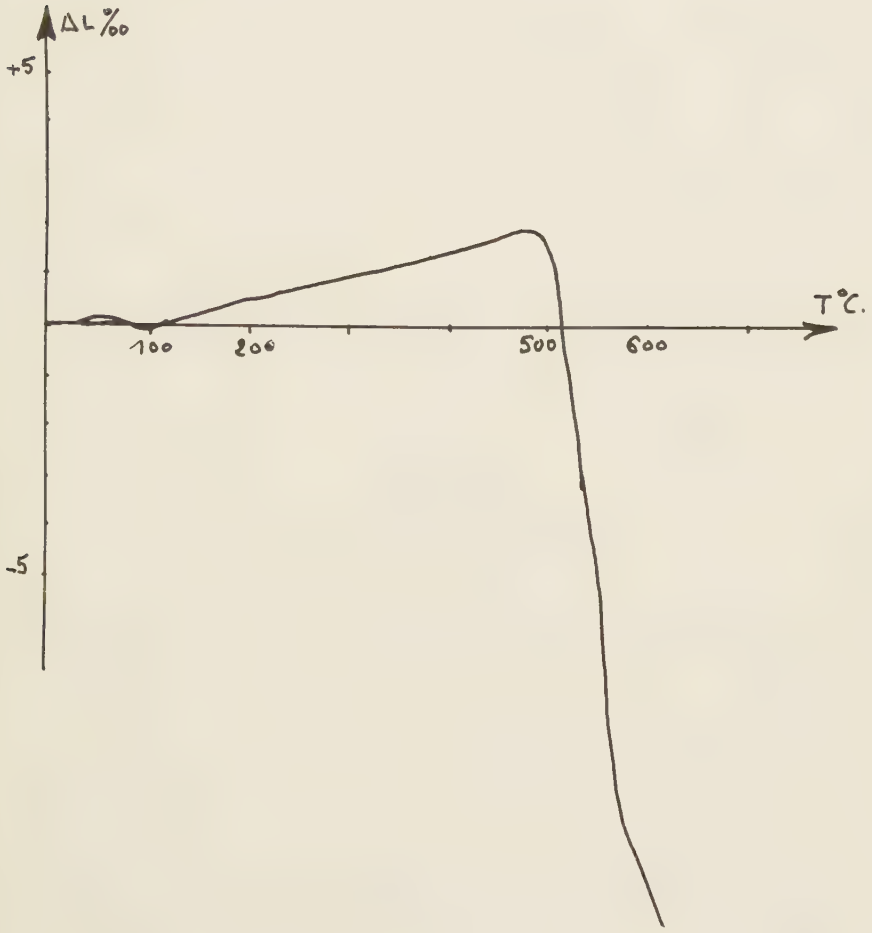


Fig. 83
Aquitaine - Neuvic
14 336
Dilatométrie

Ce comportement est très proche de celui qui existe dans le gisement de Montguyon (échantillon 14 222), l'allure générale de la courbe étant très voisine de celle d'une kaolinite S.S.

La figure 84 donne le diagramme de diffraction des rayons X qui est très proche de celui d'une kaolinite S.S. bien cristallisée, les

trois triplets 2,35 - 2,53 - 4,36 étant très nettement marqués comme dans la kaolinite S.S.

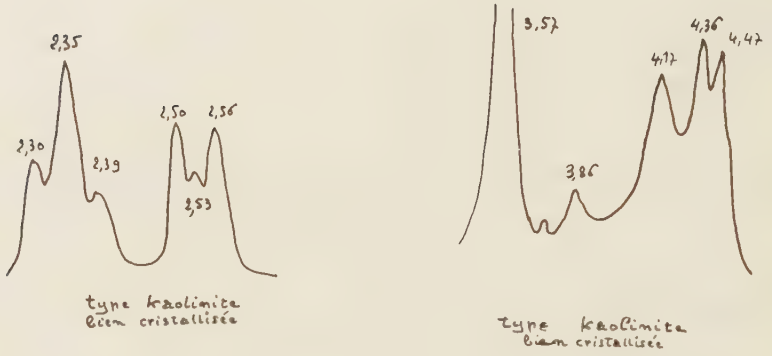


Fig. 84
Aquitaine - Neuvic
14 336
Diagramme diffraction rayons X

La figure 85 montre l'apparition des pics caractéristiques de la gibbsite pour l'échantillon en contenant 12 % (à rapprocher de la figure 53).

Sur la figure 86 sont rassemblées les courbes de dilatation des échantillons du gisement de Neuvic.

Sur la figure 87 sont reportées ces courbes en prenant leur ordonnée commune à 200° et celles de la kaolinite S.S.

Il est très visible que cette famille de courbes est nettement décalée en-dessous de la courbe figurative de la kaolinite S.S. Il devient donc difficile dans ce cas d'admettre l'identité des fonds argileux de ce gisement et de la kaolinite S.S., malgré leur grande ressemblance par les autres méthodes d'étude.

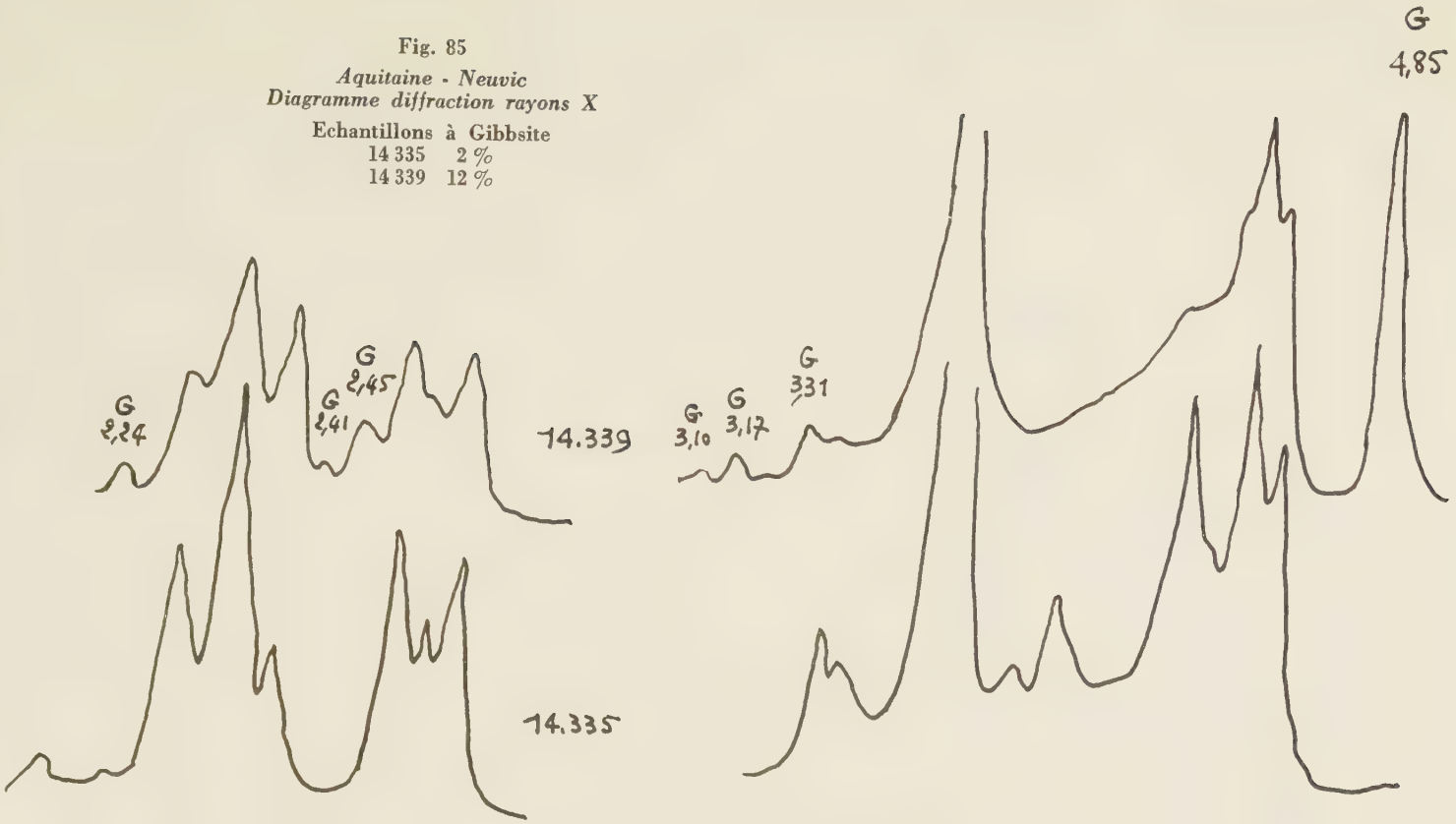
Enfin, la figure 88 indique la corrélation qui existe entre la teneur en impuretés totale et le retrait à 700° en prenant l'ordonnée commune à 200° des courbes de dilatation. Il apparaît que cette corrélation est seulement approchée.

La photographie au microscope électronique de l'échantillon dont la courbe de dilatation est la plus proche de celle de la kaolinite S.S. corrobore cette indication, la figure 89 montre en effet une bonne cristallisation.

Fig. 85

Aquitaine - Neuvic
Diagramme diffraction rayons X

Echantillons à Gibbsite
14 335 2 %
14 339 12 %



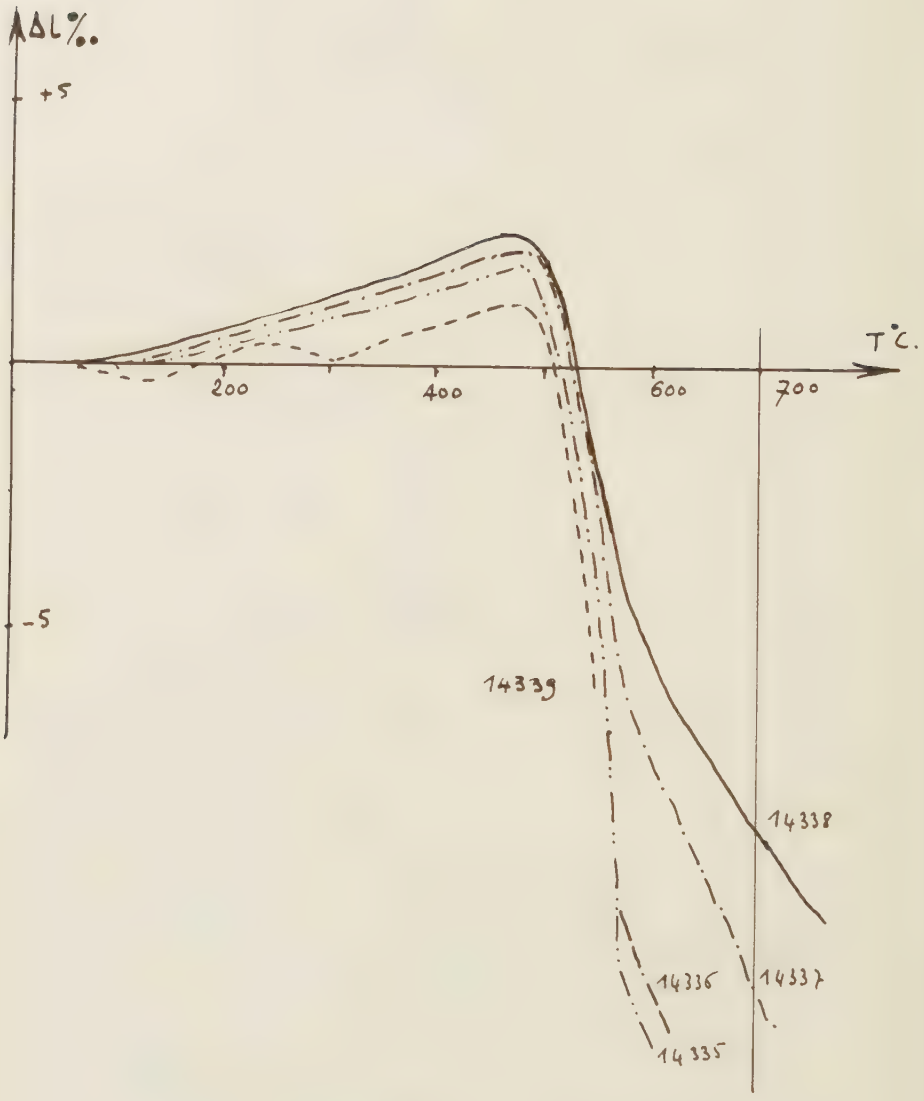


Fig. 86
Aquitaine - Neuvic
Dilatométrie

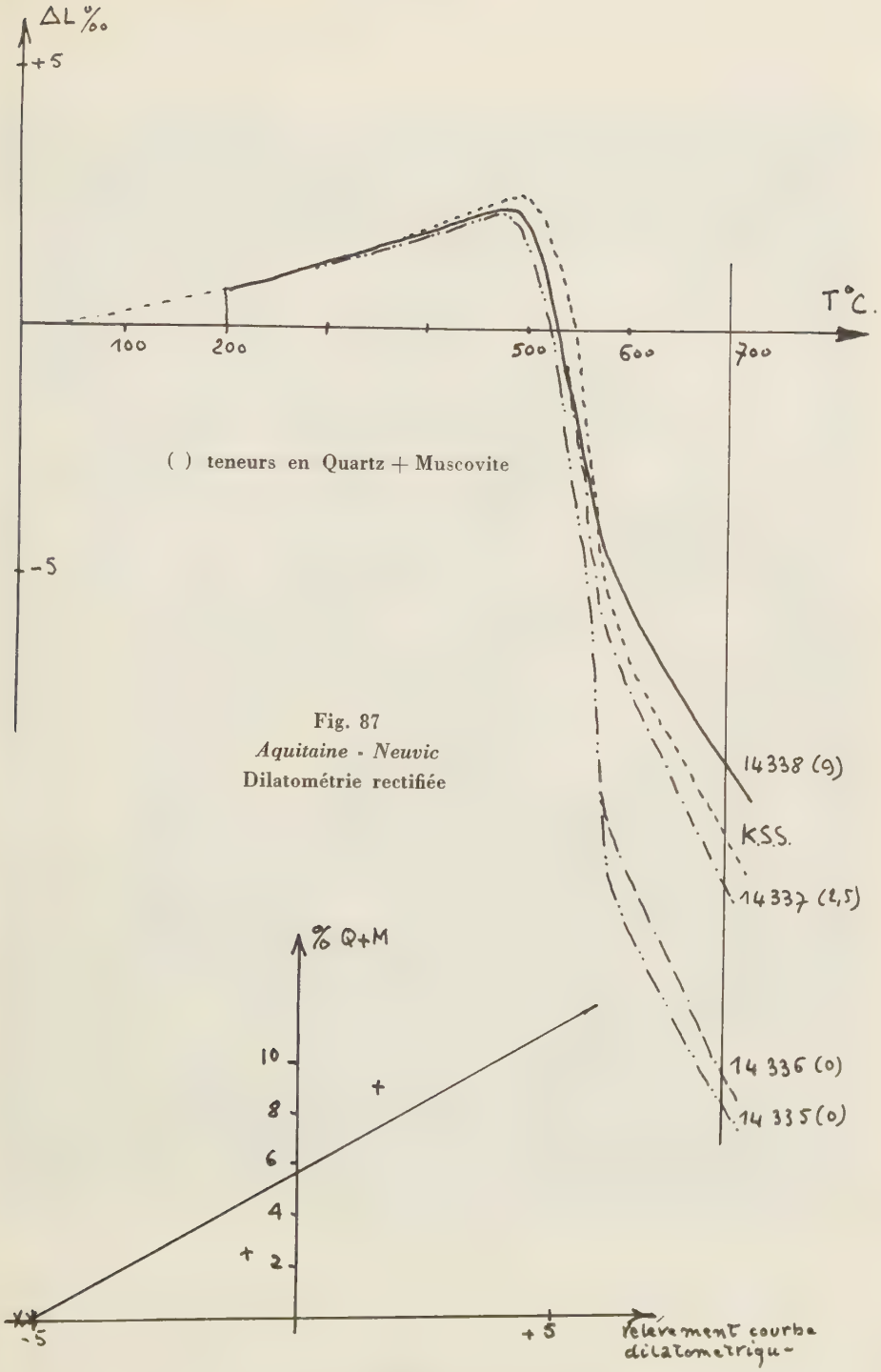


Fig. 87
Aquitaine - Neuvic
Dilatométrie rectifiée

Fig. 88

Corrélation { Teneur en Quartz + Muscovite
Relèvement courbe dilatométrique
à 700 °C.

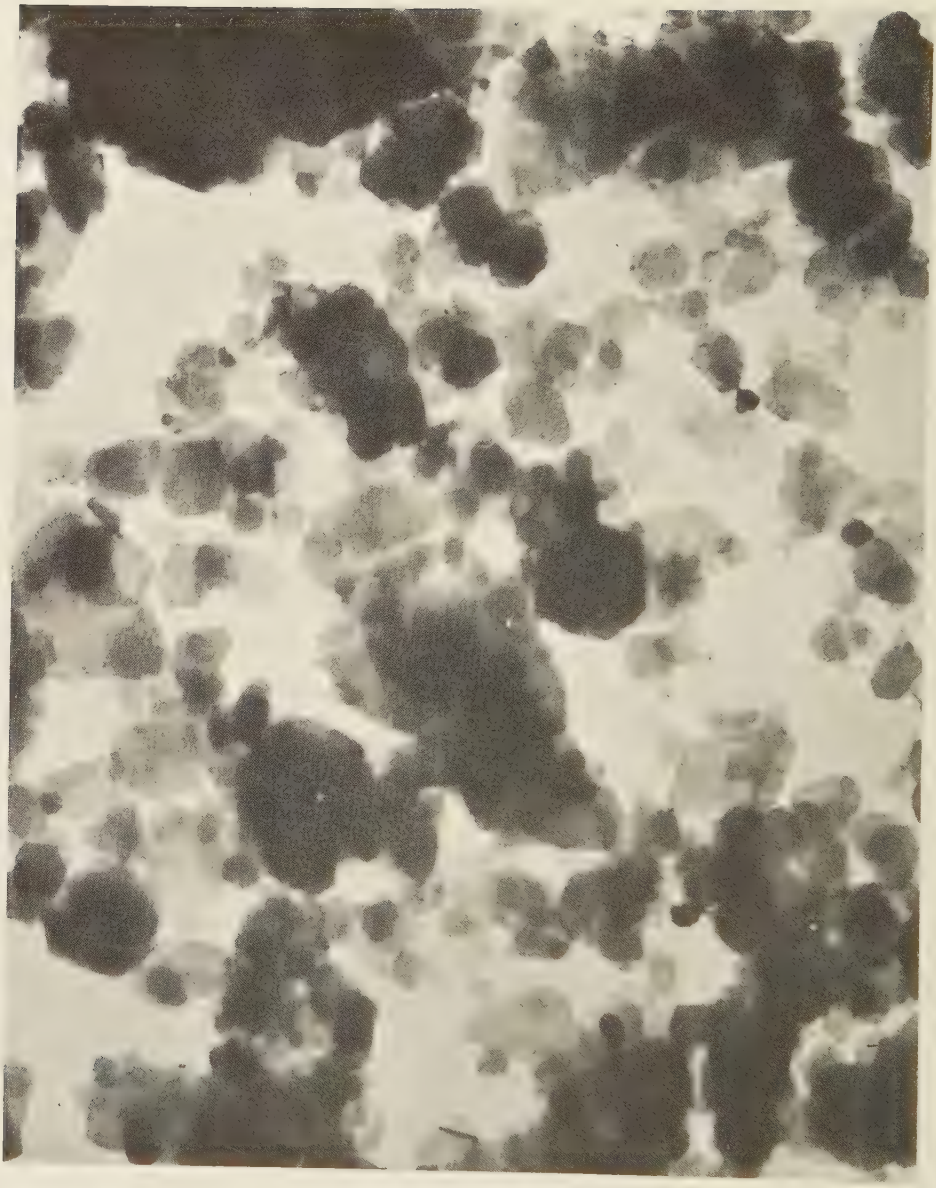


Fig. 89

Argile de Neuvic n° 14 337

Diffraction X : Kaolinite.
La cristallisation est bonne, pour la plupart les cristaux sont intacts et de taille moyenne.

76. — *Conclusion*

Comme pour le Bassin de Provins, il est possible d'utiliser la dilatométrie comme méthode de contrôle semi-quantitatif des impuretés dans les gisements d'argile du Bassin d'Aquitaine.

Là encore il faut comparer les courbes de dilatation-retrait à partir de 200° C puis établir les droites ou courbes des corrélations existant entre les teneurs en impuretés et les relèvements des courbes de dilatation-retrait rectifiées.

La plupart du temps, il est aléatoire de vouloir doser une impureté séparément, la corrélation n'existant le plus souvent que pour le total des impuretés souillant le minéral de base étudié, à savoir la kaolinite.

8. — DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE MÉLANGE SYNTHÉTIQUE, KAOLINITE D'UNE PART, ALUMINE ET QUARTZ D'AUTRE PART

L'étude de différents kaolins d'une part et des argiles du Bassin de Provins et des Bassins des Charentes et de Dordogne d'autre part ont montré que les courbes de dilatation de ces minéraux étaient, tout au moins dans un gisement déterminé, très relevées dans la zone de 600-700°, en fonction de la quantité des impuretés contenues dans les échantillons.

Il a semblé intéressant de vérifier si les phénomènes accompagnant la décomposition thermique de la kaolinite tels que perte de poids, retrait, évoluent parallèlement à la dilution de cette kaolinite par un corps passif tel que alumine ou quartz.

La kaolinite choisie a été obtenue par traitement à l'hydrocyclone, séparation des grains inférieurs à 10 µ, à partir d'un kaolin de Ploemeur lavé. Ce traitement élimine la quasi-totalité de silice libre et ne laisse qu'une quantité très faible de mica muscovite.

81. — *Etude des mélanges kaolinite-alumine*

L'alumine a été choisie comme impureté mélangée à la kaolinite pour trois raisons :

— Dans la zone 20 - 1 000° le chauffage de l'alumine n'y provoque pas de transformation allotropique ou de décomposition.
— La dilatation de l'alumine est régulière.
— Enfin, l'alumine ne réagit pratiquement pas avec la kaolinite dans la zone 20-1 000°.

L'alumine choisie a été l'alumine Péchiney à grains de l'ordre de 1 à 2 µ ne renfermant comme impureté principale que de la soude (moins de 2 %).

811. — *Etude par thermogravimétrie.*

Des mélanges constitués de quantités connues de silice et alumine ont été soumis à l'analyse thermogravimétrique exactement dans les mêmes conditions expérimentales : échantillon 5 grammes, vitesse de chauffe automatiquement régulée à 330°/heure, enregistrement des différences de poids par balance automatique enregistreuse.

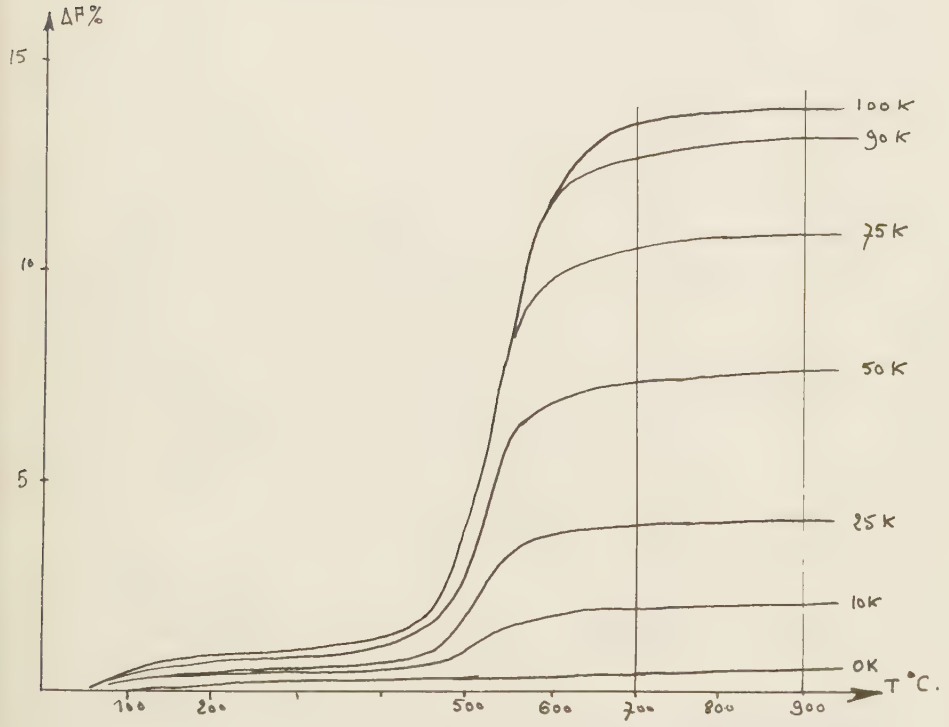


Fig. 90

Mélanges { *Kaolinite H* / *Alumine*

Thermogravimétrie

La figure 90 donne le faisceau des courbes expérimentales ainsi obtenues. On note que la réaction de décomposition n'est terminée qu'au-delà de 800°, température extérieure de l'échantillon dont le volume est assez important pour un essai dynamique.

La figure 91 donnant la coréélation entre les pertes de poids et les pourcentages de kaolinite n'est pratiquement parfaite qu'au-delà de 800°.

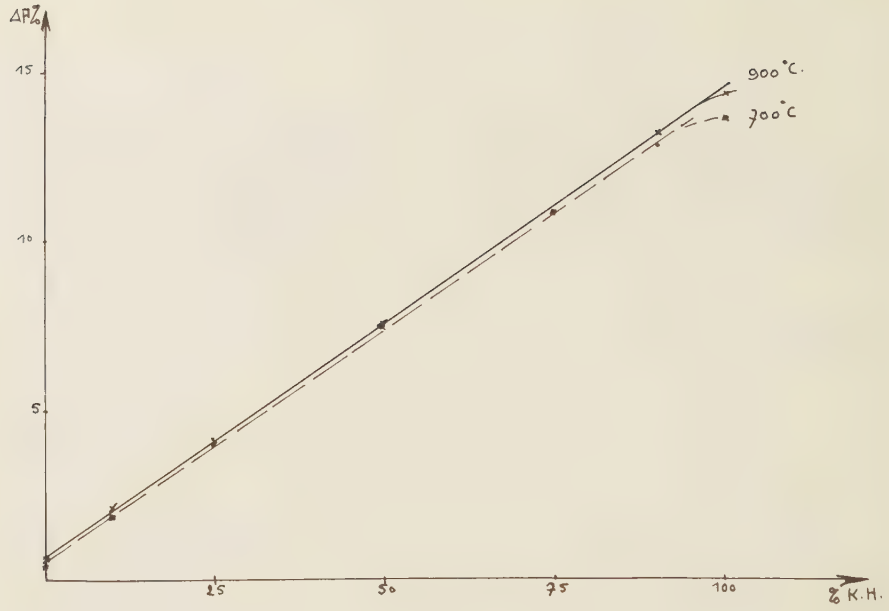


Fig. 91

Mélanges { *Kaolinite H* / *Alumine*

Corrélation ΔP % - % K.H. à 900 °C et à 700 °C.

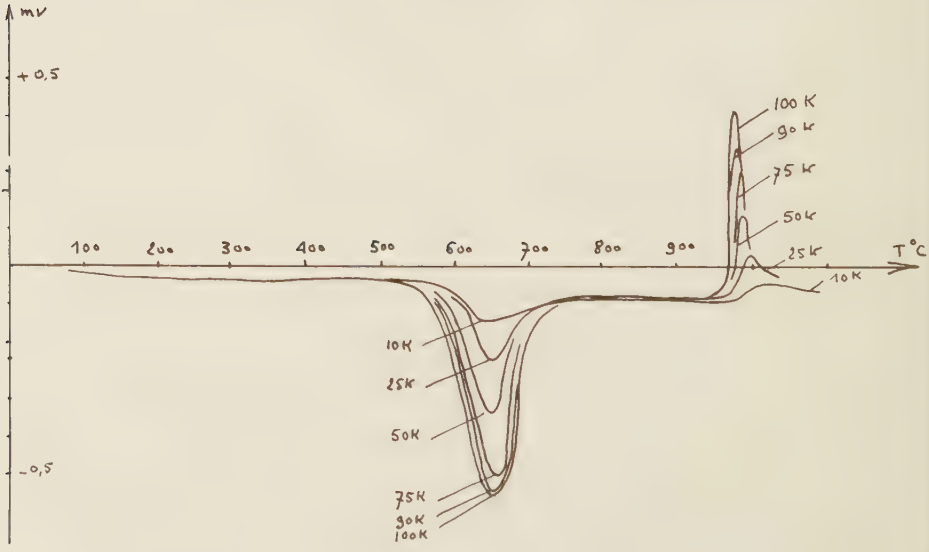


Fig. 92

Mélanges { *Kaolinite H* / *Alumine*

Analyse thermique différentielle

812. — *Etude par analyse thermique différentielle.*

Sur la figure 92 sont portées les courbes d'analyse thermique différentielle des mélanges précités, les essais étant effectués dans les mêmes conditions expérimentales : échantillon de 3 grammes, matière de référence kaolin calciné, vitesse de chauffe automatiquement régulée 330°/heure, creuset porte-échantillon en alumine, enregistrement des différences de températures par un galvanomètre associé à un suiveur de spot.

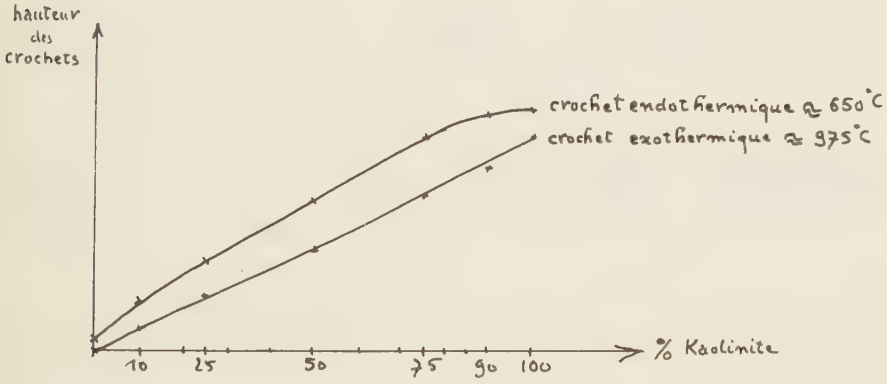


Fig. 93

Mélanges { *Kaolinite H* / *Alumine*

Corrélation { Hauteurs des crochets d'A.T.D. / Teneurs en Kaolinite ou Alumine

La courbe 93 montre la corrélation existant entre les hauteurs des crochets endothermiques et exothermiques et les teneurs en alumine.

Pour le crochet endothermique, la progression n'est pas parfaitement linéaire, la sensibilité semblant s'affaiblir pour les proportions élevées en kaolinite.

Par contre, pour le crochet exothermique, la corrélation entre la hauteur du crochet et les pourcentages en kaolinite semble parfaitement linéaire.

813. — *Etude par dilatométrie.*

Des mélanges constitués de quantités connues de kaolinite et d'alumine ont comme auparavant été soumis aux essais dilatométriques dans les mêmes conditions expérimentales : dilatomètre Chevenard, éprouvettes pressées contenant 4 % d'eau, puis séchées à 40° et de dimensions $5 \times 5 \times 65$ mm, vitesse de chauffe 150°/heure.

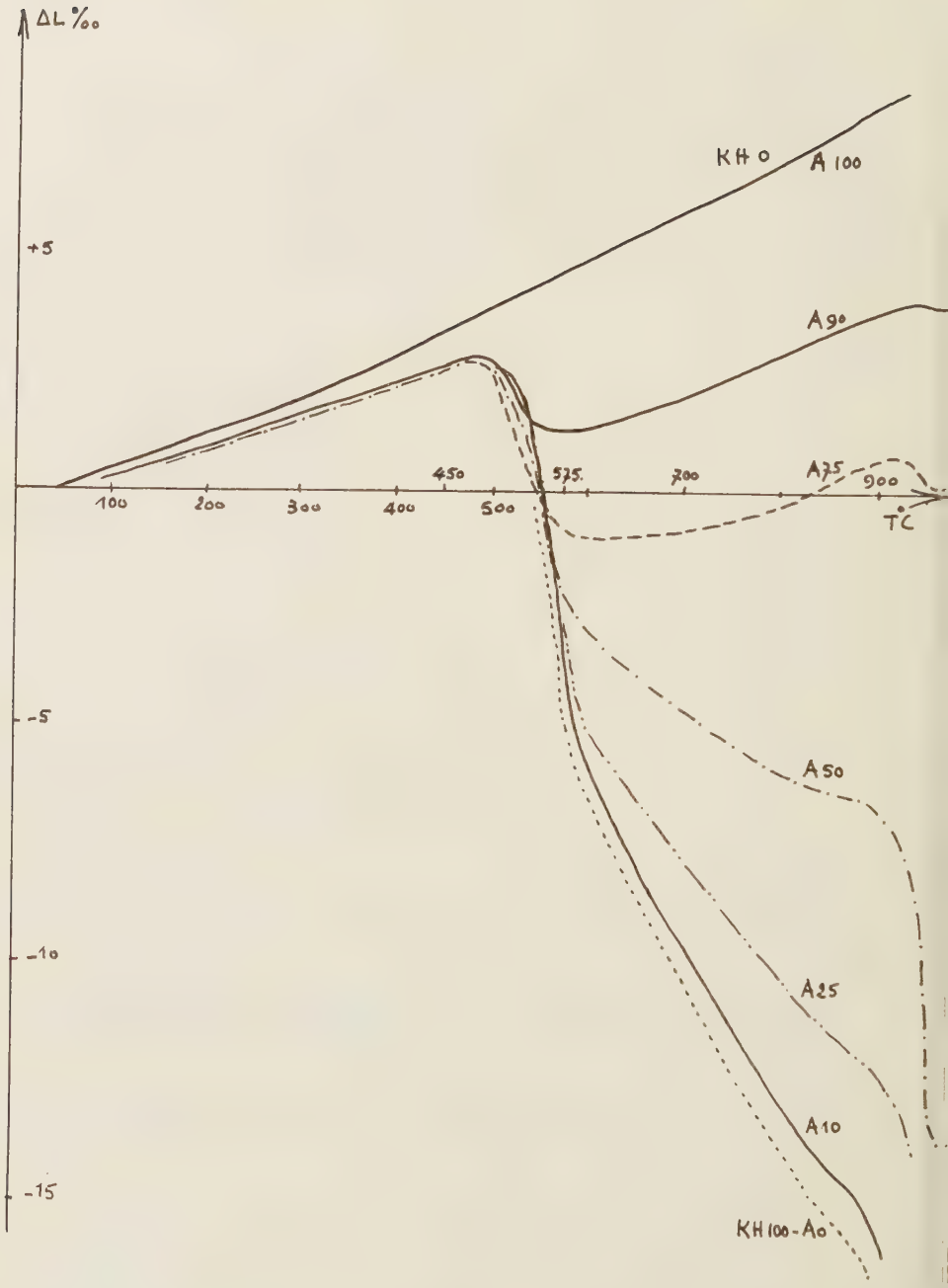


Fig. 94

Mélanges { *Kaolinite H* / *Alumine*

Dilatométrie

La figure 94 montre le relèvement progressif des courbes lorsque les proportions en alumine augmentent.

Il est donc possible de postuler l'hypothèse d'une nette additivité des dilatations des mélanges de corps ne réagissant pas entre eux.

Si cette hypothèse était vérifiée, la dilatométrie pourrait constituer une méthode de dosage au moins semi-quantitativement, étant admis que :

— les dilatations particulières de chacun des éléments du mélange sont connues;
— la nature du mélange est connue;
— les impuretés amenées par chacun des deux constituants du mélange sont elles-mêmes en quantités négligeables ou ont une dilatation-retrait insignifiante.

La vérification de cette hypothèse a donc été faite en cherchant la corrélation existant en comparant pour une température donnée les ordonnées de la courbe dilatation-retrait de chaque mélange avec le pourcentage d'alumine du mélange.

La figure 95 donne les courbes de corrélation pour un certain nombre de températures situées entre 450 et 900°.

A 450°, le décalage des courbes est très peu marqué; le dosage manque alors de sensibilité.

A 575°, fin de la période de retrait rapide de la kaolinite S.S., la corrélation est très médiocre, la déformation de la courbe de corrélation étant due au passage progressif de la première période de retrait rapide à la deuxième période de retrait lent.

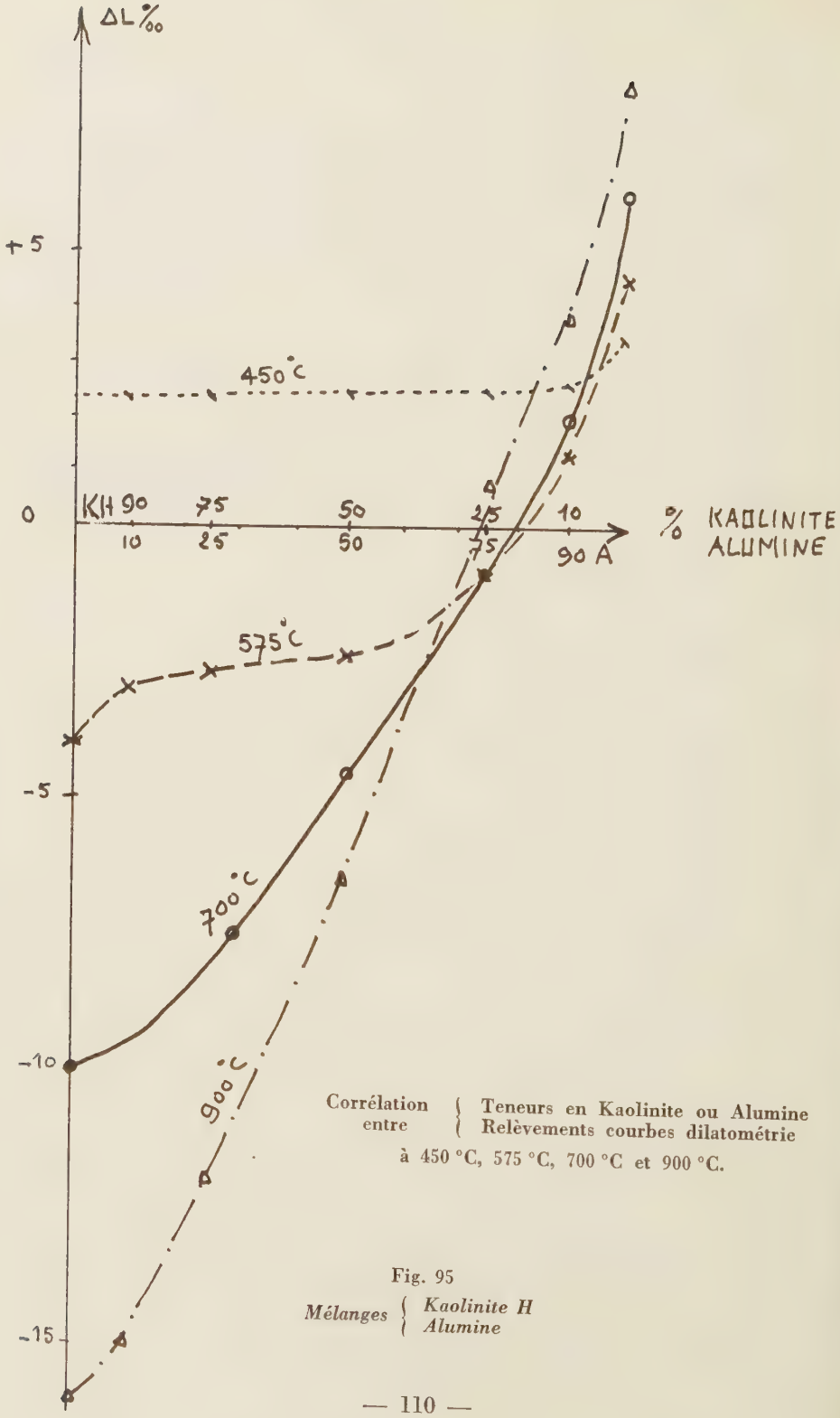
A 700°, qui est le milieu de la période de retrait lent de la kaolinite S.S., la courbe de corrélation est beaucoup plus proche d'une droite mais n'est tout de même pas du premier degré.

A 900°, fin de la période de retrait lent, la corrélation devient bien meilleure encore.

D'après ces résultats, il apparaît donc que l'hypothèse de l'additivité des dilatations des corps n'agissant pas entre eux est largement vérifiée et que les dilatations des deux constituants choisis : kaolinite et alumine conditionnent la dilatation du mélange proportionnellement à leur teneur.

Cette hypothèse est surtout vérifiée dans la période de retrait lent pendant laquelle des erreurs expérimentales, en particulier sur la définition précise de la température, n'ont qu'une importance réduite. Dans le cas de ces mélanges, le dosage serait possible par dilatométrie, en utilisant comme référence l'ordonnée de la courbe à une température choisie arbitrairement entre 700 et 900°.

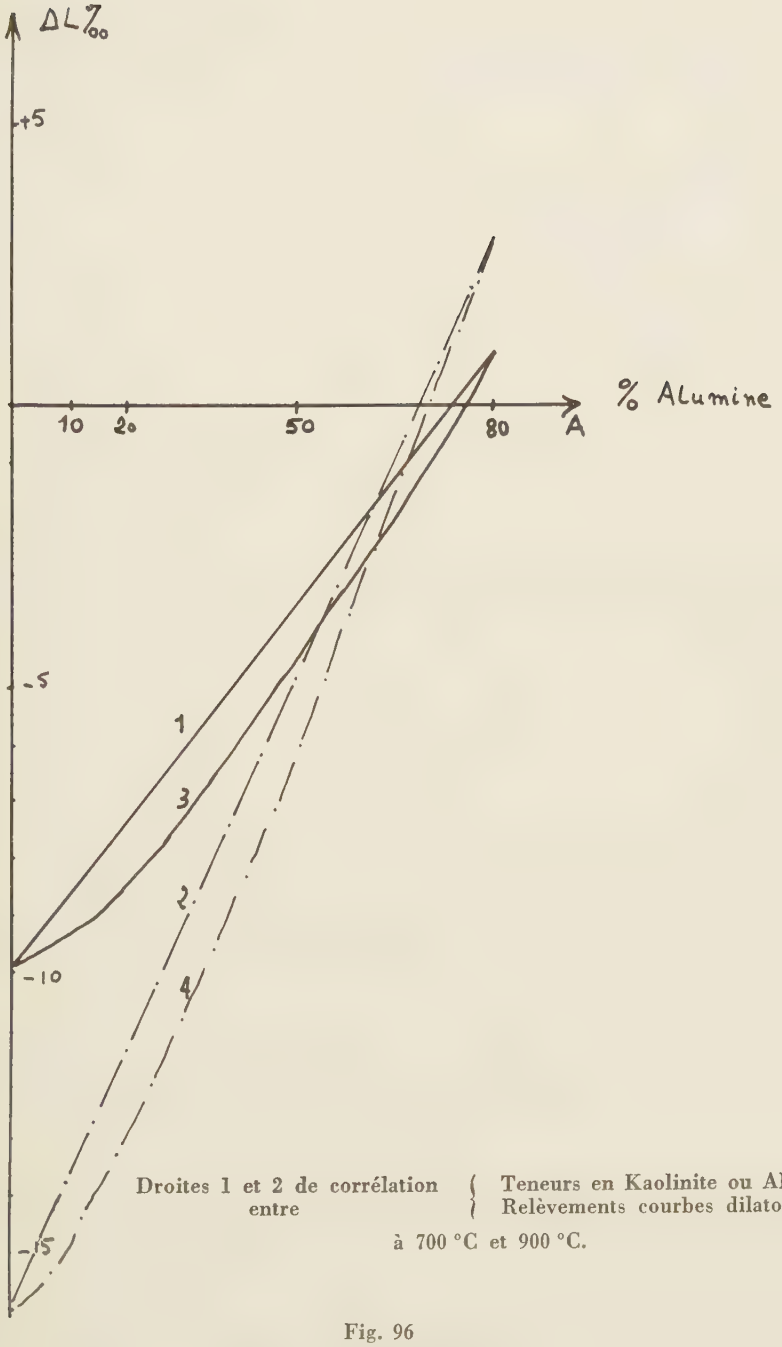
La figure 96 montre même qu'en limitant les teneurs d'impuretés en-dessous de 80 % d'alumine, en l'occurrence, dans la kaolinite et en



Corrélation entre { Teneurs en Kaolinite ou Alumine / Relèvements courbes dilatométrie à 450 °C, 575 °C, 700 °C et 900 °C.

Fig. 95

Mélanges { *Kaolinite H* / *Alumine*



Droites 1 et 2 de corrélation entre { Teneurs en Kaolinite ou Alumine / Relèvements courbes dilatométrie à 700 °C et 900 °C.

Fig. 96

Mélanges { *Kaolinite H* / *Alumine*

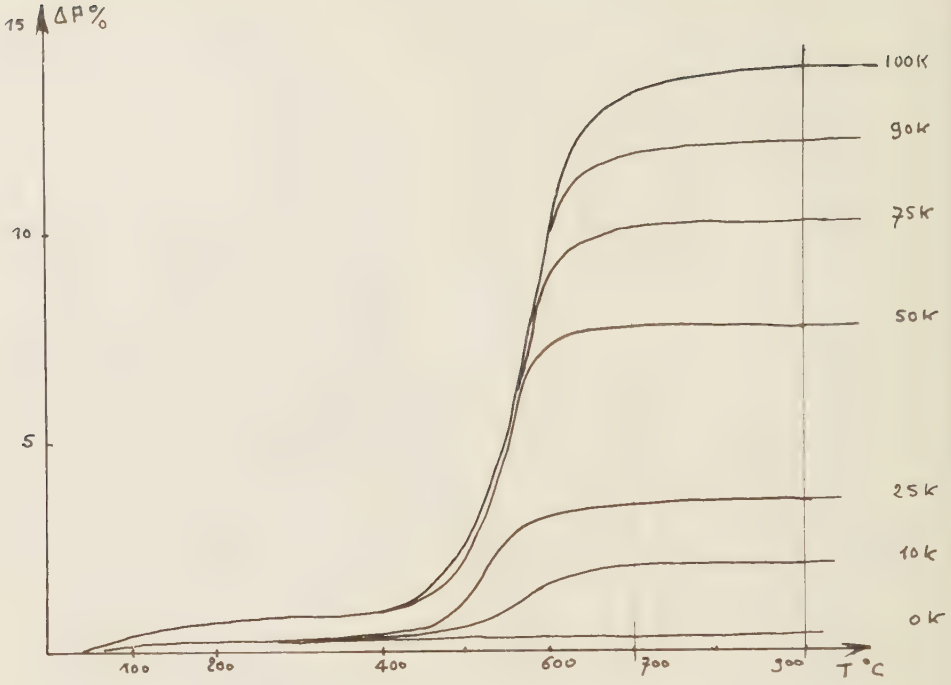


Fig. 97

Mélanges { *Kaolinite H* / *Quartz*

Thermogravimétrie

prenant l'hypothèse de l'additivité des dilatations (droites 1 et 2 de la figure), le décalage avec les courbes expérimentales, courbes 3 et 4 pour 700 et 900°, est au maximum de 5 %. Autrement dit, on aurait dans ce cas un pourcentage d'impuretés (alumine) en valeur absolue à $\pm$ 2,5 %.

82. — *Etude des mélanges kaolinite-quartz*

Le quartz choisi est du quartz filonien broyé très finement et traité à l'hydrocyclone, séparation des grains inférieurs à 10 µ.

821.— *Etude par thermogravimétrie.*

Les mélanges de kaolinite-quartz effectués comme l'avaient été les mélanges de kaolinite et d'alumine précédemment, ont été soumis aux mêmes essais et dans les mêmes conditions expérimentales.

Les courbes de la figure 97 sont celles des essais par thermogravimétrie; elles montrent un relèvement progressif des courbes en fonction de la teneur en kaolinite mais la réaction n'est terminée qu'à 800°.

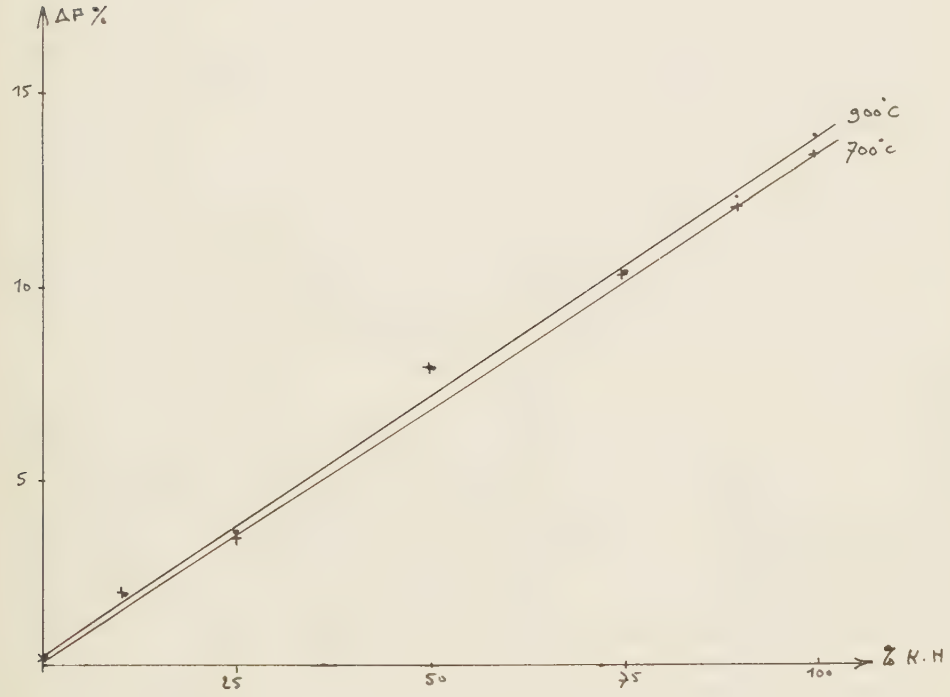


Fig. 98

Mélanges { *Kaolinite H* / *Quartz* }

Corrélation ΔP % - % K.H. à 900 °C et à 700 °C.

Toutefois, la courbe 98 montre qu'entre 700 et 900°, il existe une proportionnalité entre la perte de poids des échantillons et leur pourcentage en kaolinite, les écarts étant de l'ordre de grandeur de la précision des mesures.

822. — *Etude par analyse thermique différentielle.*

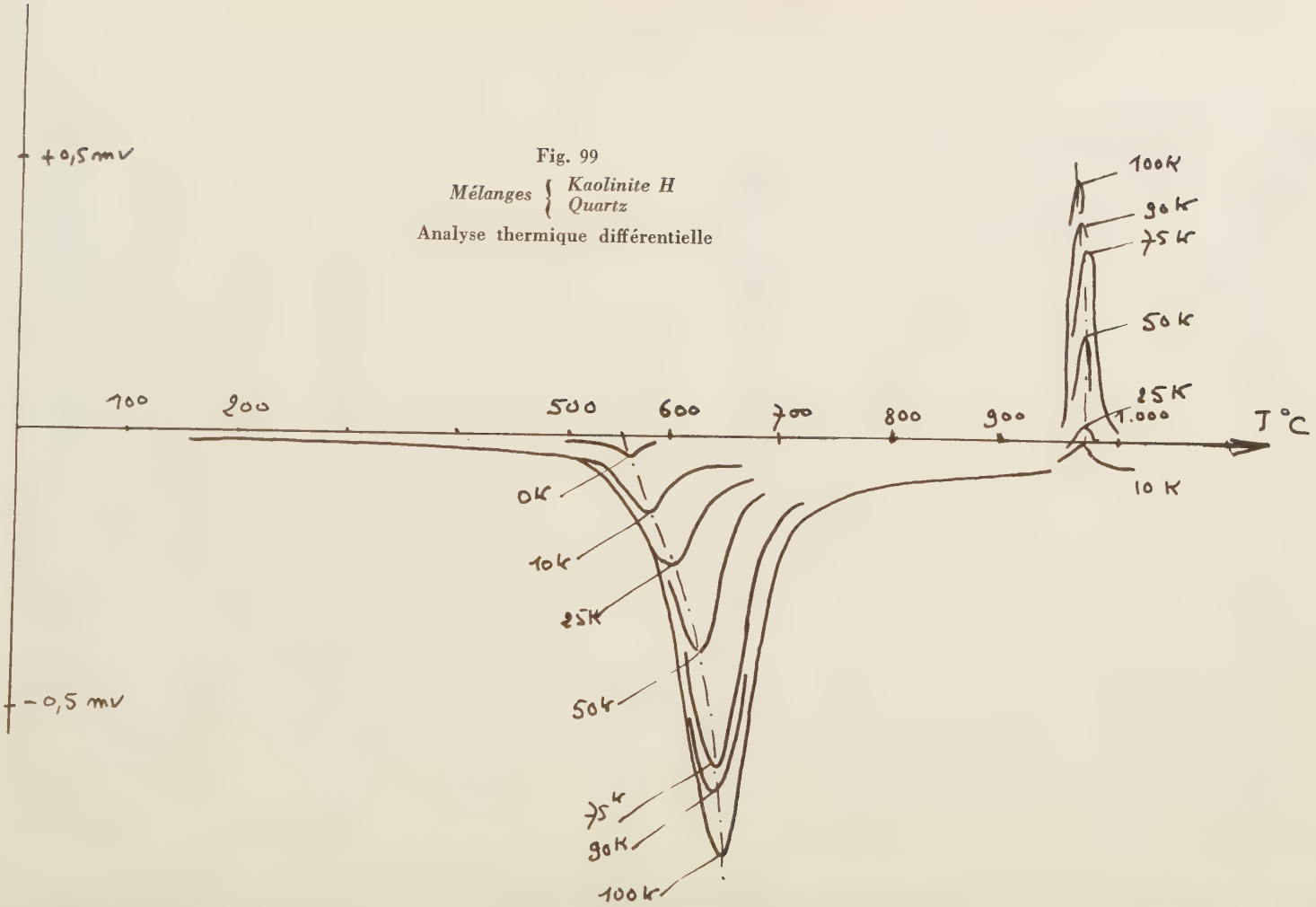
La figure 99 représente le faisceau de courbes obtenues dans les mêmes conditions expérimentales que pour les mélanges kaolinite-alumine. On note que :

— la température correspondant au sommet du pic endothermique se déplace de 575° pour le quartz, passage de la forme α à la forme β jusqu'à 670° pour la kaolinite;

Fig. 99

Mélanges { *Kaolinite H* / *Quartz*

Analyse thermique différentielle



— les crochets des courbes des mélanges résultent de la combinaison de deux crochets élémentaires et les sommets des pics évoluent sur une courbe à allure parabolique, l'importance des crochets (hauteur des pics) varie proportionnellement à la teneur en kaolinite;

— les températures des sommets des pics exothermiques varient beaucoup moins (quelques degrés) aux environs de 1 075° et l'importance des crochets déterminée par la hauteur des pics, varie proportionnellement aux teneurs en kaolinite.

En raison du décalage de la température des sommets du pic endothermique, il n'est pas possible de comparer les hauteurs du pic à une température donnée.

La figure 100 donne la corrélation existant entre la hauteur des pics et le pourcentage de kaolinite sans tenir compte des températures. Cette courbe est voisine d'une droite ainsi que la courbe de corrélation : pourcentage de kaolinite et hauteur du pic exothermique; il y a donc là deux corrélations linéaires.

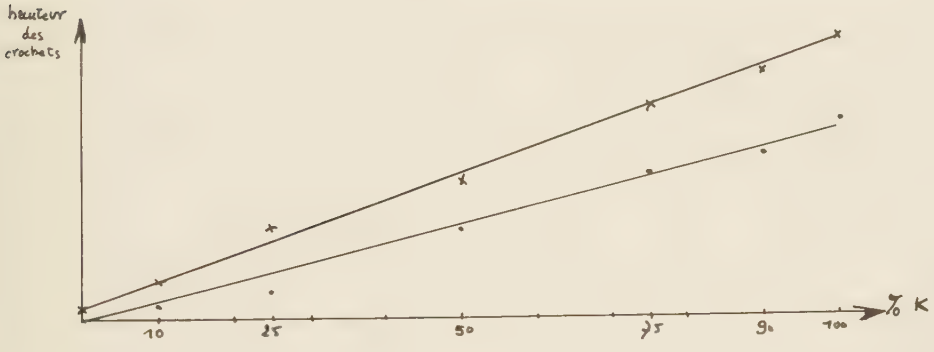


Fig. 100

Mélanges { *Kaolinite H* / *Quartz*

Corrélations { Hauteurs des crochets d'A.T.D. / Teneurs en Kaolinite ou Quartz

823. — *Etude par dilatométrie.*

Les conditions expérimentales sont les mêmes que pour les mélanges kaolinite-alumine précédemment étudiés.

On note l'existence du crochet de transformation du quartz α en quartz β à 575° pour toutes les teneurs supérieures à 50 % de quartz; pour les teneurs inférieures à 25 % de quartz, les courbes sont sensiblement relevées dans la zone 500-900°, sans que le crochet de transformation du quartz α en quartz β soit remarqué (fig. 101).

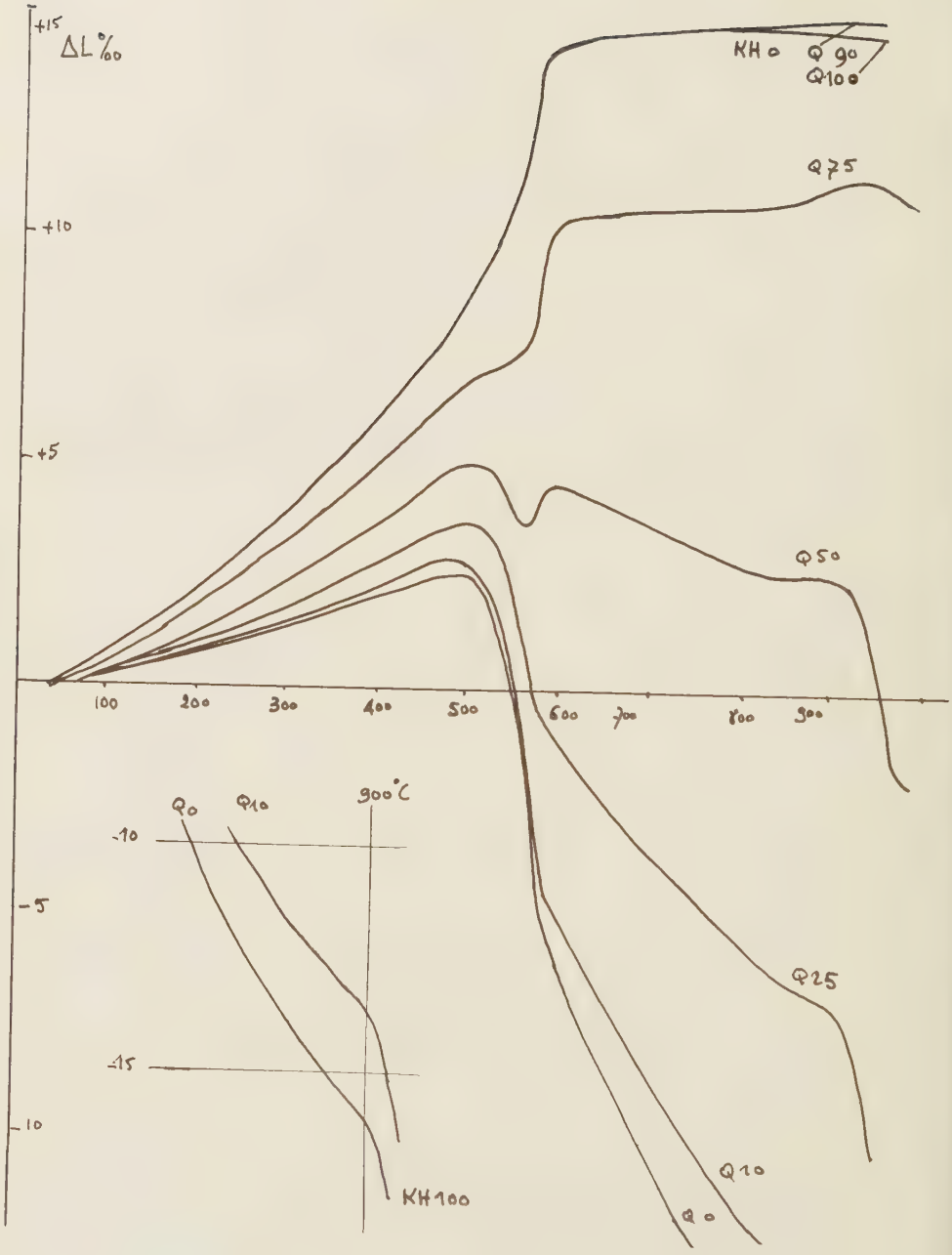
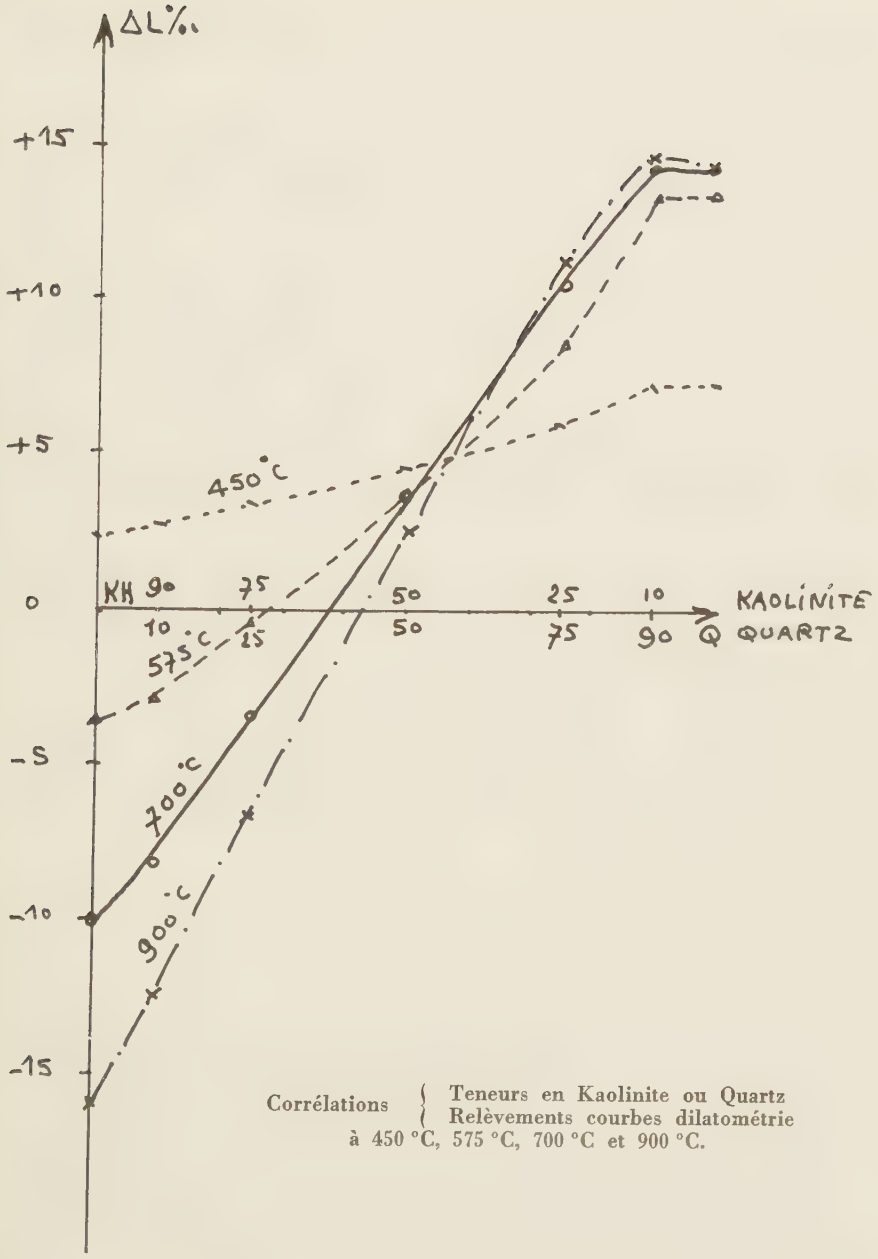


Fig. 101

Mélanges { *Kaolinite H* / *Quartz*

Dilatométrie



Corrélations { Teneurs en Kaolinite ou Quartz
Relèvements courbes dilatométrie
à 450 °C, 575 °C, 700 °C et 900 °C.

Fig. 102

Mélanges { *Kaolinite H*
Quartz

Si l'on établit la relation existant entre le basculement des courbes et le pourcentage en kaolinite, les comparaisons étant faites à une température déterminée par la mesure de l'ordonnée de la courbe à cette température, on note sur la figure 102 que :

— le point 100 % de quartz constitue une anomalie sur toutes les courbes. Il est vraisemblable que la dilatation réelle du quartz pur est légèrement plus élevée que celle obtenue par la courbe expérimentale. Il est en effet difficile de réaliser une barrette de quartz pur.

Dans les expériences relatées, les éprouvettes étaient constituées par du sable de Nemours hydrocyclone à moins de 10 μ et aggloméré par addition de 2 % de bentonite ou de silicate d'éthyle.

Il est à noter que la corrélation existant entre l'étalement des courbes et le pourcentage de silice est pratiquement linéaire pour toutes les températures de référence entre 450 et 900°, mais la sensibilité de la méthode est plus grande pour les températures comprises entre 700 et 900°, zone qui semble également indiquée pour obtenir la meilleure précision possible du dosage par dilatométrie.

En conclusion, dans le cas du mélange synthétique kaolinite-quartz, il existe une corrélation entre les phénomènes accompagnant la décomposition thermique des mélanges et la teneur de ceux-ci.

La précision des dosages dans l'intervalle 0 - 90 % de quartz semble meilleure que 2 % en valeur absolue, ce qui est tout à fait satisfaisant.

D'après ces résultats, il apparaît donc que l'hypothèse de l'additivité des dilatations d'un mélange de corps ne réagissant pas entre eux est largement vérifiée.

83. — *Conclusion*

L'hypothèse de l'additivité des dilatations de deux minéraux ne réagissant pas l'un sur l'autre, en l'occurrence kaolinite et alumine d'une part, kaolinite et quartz d'autre part, est vérifiée expérimentalement, de façon tout à fait satisfaisante. Le principe de l'utilisation de la dilatation comme méthode de dosage quantitatif ou semi-quantitatif d'impuretés connues, est donc susceptible d'être retenu, ces impuretés ayant des courbes de dilatation connues, comme est également connue la courbe de dilatation du fond argileux, en l'occurrence dans cette étude, la kaolinite S.S.

9. — ÉTUDE PARTICULIÈRE SUR LES ARGILES DE LA FAMILLE DE LA KAOLINITE

91. — *Etude de la décomposition thermique d'une argile du type fireclay de la famille de la kaolinite*

L'argile étudiée est une argile du Bassin de Provins de la carrière de Chalautre, échantillons 11 448 et 7 830, utilisée dans la fabrication des produits réfractaires dont la composition chimique est la suivante :

P.F	13,03
SiO_2	46,35
Al_2O_3	36,32
TiO_2	1,70
Fe_2O_3	1,74
CaO	0,69
MgO	0,13
K_2O	0,15
Na_2O	0,42
	100,53

D'après cette analyse, en supposant que :
— TiO_2 se trouve sous forme libre, rutile et anatase,
— Fe_2O_3 se trouve sous forme d'oxyde hydraté,
— CaO - MgO sous forme de carbonates,
— K_2O et Na_2O sous forme de mica ou de feldspath,
on aurait environ 45 % de SiO_2 et 35,5 % d'Al_2O_3 combinés sous forme kaolinite + silice libre.

Etant donné que le rapport $SiO_2/Al_2O_3 = 1,17$ pour la kaolinite, on aurait donc pour les 36,32 % d'Al_2O_3, 41,5 % de SiO_2 combinés et 4,85 % de SiO_2, silice libre sous forme de quartz.

Il est à noter que le dosage direct du quartz par rayons X donne 6 % ± 0,5 et que l'analyse minéralogique donne pour le fond argileux

une argile du type fire-clay assez bien cristallisée présentant peu de minéraux micacés.

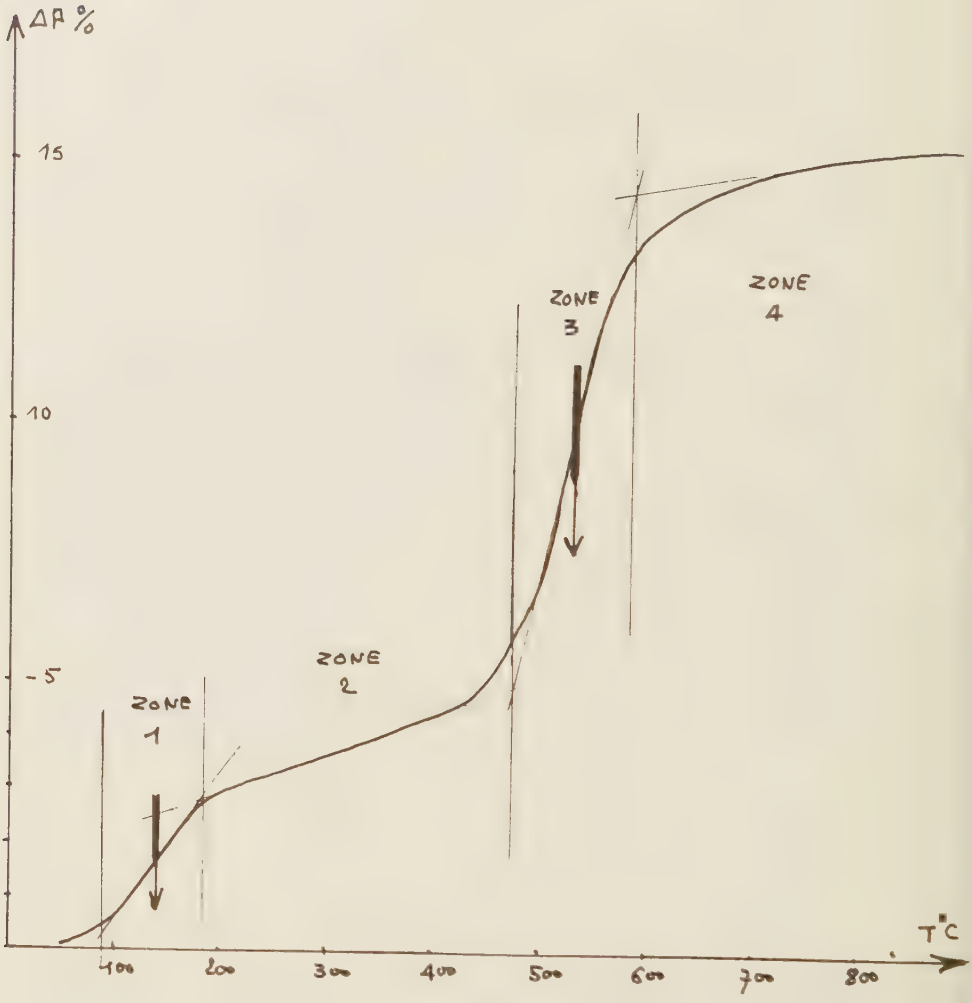


Fig. 103
Argile de Chalautre
11 448
Thermogravimétrie
Vitesse de chauffe : 300 °H - Prise : 5 g.

En ce qui concerne l'analyse granulométrique de cet échantillon, il faut noter 90 % de grains inférieurs à 4 µ et 75 % de grains inférieurs à 1,5 µ, ce qui confirme la très faible teneur en quartz libre dont les dimensions sont en général plus grandes.

911. — *Etude de la décomposition thermique par thermogravimétrie.*

9111. — Essai dynamique.

Vitesse de chauffe 300°/heure sur un échantillon préalablement séché à 40°, pesant 5 g, en creuset de platine, en atmosphère d'air, la température étant mesurée à l'extérieur du creuset.

Sur la courbe de dilatation de la figure 103 quatre zones peuvent être notées sur la courbe de décomposition thermique de l'échantillon :

— une zone 1 qui présente une vitesse maximum de décomposition pour une température de 150° environ;

— une zone 2 pour laquelle la vitesse de décomposition est lente et régulière;

— une zone 3 qui a une vitesse maximum de décomposition pour une température de 540°, zone qui correspond à la décomposition de la kaolinite S.S. (485°) ;

— et enfin une zone 4 ne comportant pas de variation de masse.

Ce type de courbe est anormal pour un minéral du type kaolinite, en raison de la première zone et même de la seconde.

Les pertes de poids correspondantes peuvent être attribuées :

— à un minéral argileux autre que la kaolinite et susceptible de fixer une certaine quantité d'eau autre que l'eau de constitution,

— à une matière organique,

— à la décomposition des minéraux constituant l'impureté de cette argile.

9112. — Essai statique.

Les essais ont été repris mais en les arrêtant à diverses températures comme indiqué sur la figure 104.

A 350°, la vitesse de décomposition est très lente puisque pratiquement il n'y a pas de perte de poids sensible après quatre heures d'essai.

A 430°, la vitesse de décomposition diminue en fonction du temps pendant la première heure puis semble se stabiliser pendant les quatre heures de l'essai.

A 520°, la vitesse de décomposition croît pendant les 30 premières minutes, diminue pendant les 30 minutes suivantes et se stabilise pendant les 3 heures que dure encore l'essai.

A 610°, la vitesse de décomposition diminue très vite et est assez lente, la déshydratation totale étant pratiquement atteinte après un palier d'une heure.

De façon générale, lorsque l'essai est repris après la période de palier, la vitesse de décomposition est très lente jusqu'à la température correspondant dans l'essai dynamique à la perte de poids obtenue en particulier comme indiqué dans la même figure 104.

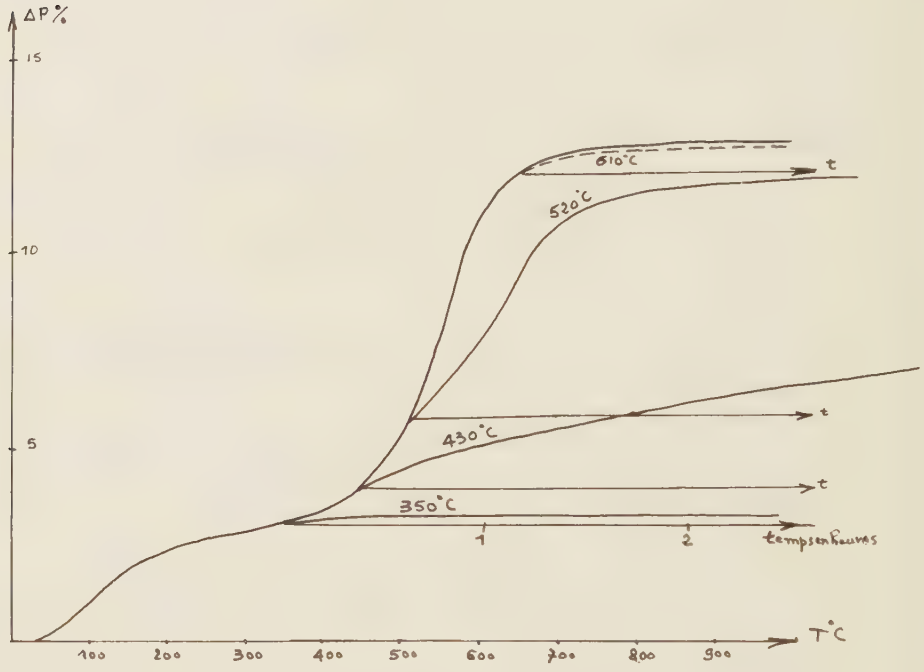


Fig. 104
Argile de Chalautre
11 448
Thermogravimétrie
Essais dynamiques et statiques

912. — *Etude de la décomposition thermique par dilatométrie.*

9121. — Essai dynamique.

Comme indiqué dans la figure 105 les décompositions de l'argile choisie s'effectuent en quatre zones, les trois premières étant celles obtenues par la thermogravimétrie, c'est-à-dire une première zone comprise entre 0 et 200° avec un retrait sensible, une deuxième zone allant jusqu'aux environs de 500° qui présente une dilatation constante, une troisième zone allant jusqu'à 650° présentant un retrait brusque et une quatrième zone supérieure à 650° ne comportant pas de variation de masse comme dans les autres zones.

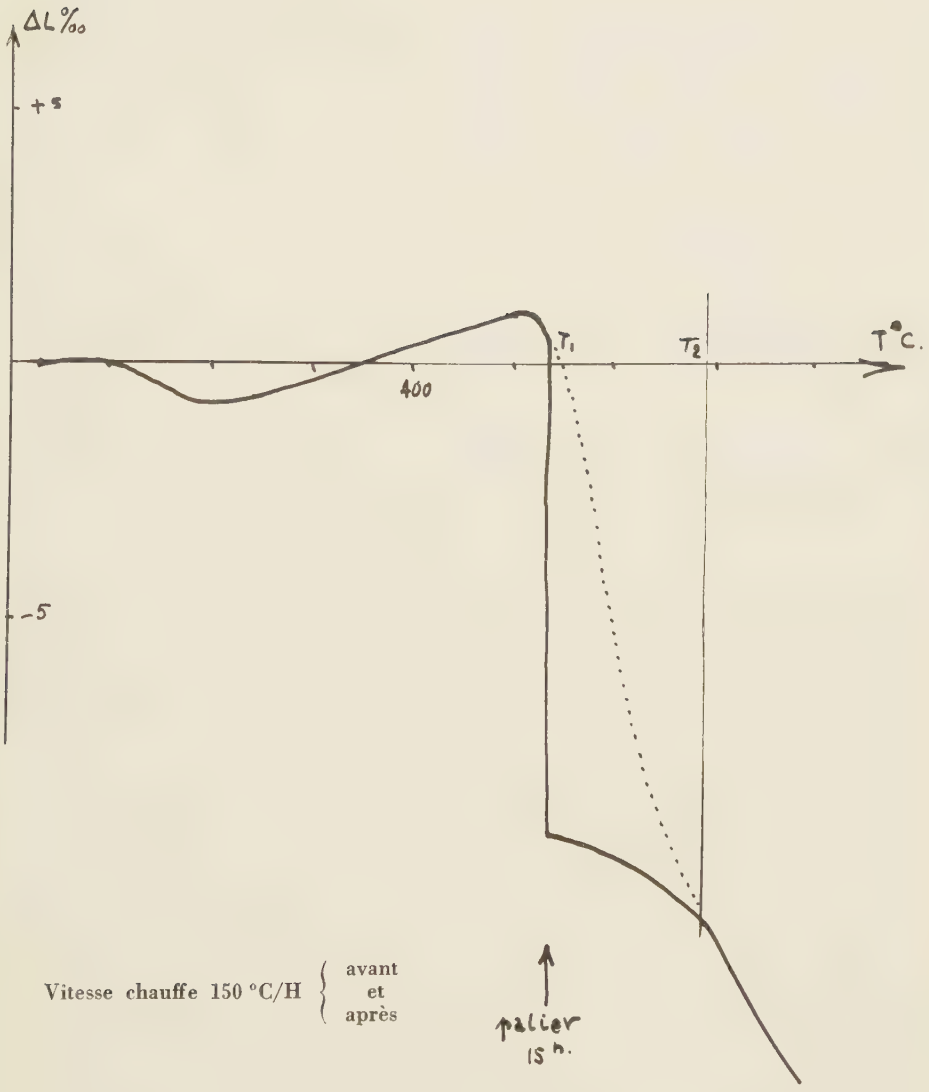


Fig. 105
Provins - Chalautre
11 448
Essais dynamiques et statiques

9122. — Essai statique.

En conservant l'échantillon en palier de température à une température T_1 on note un retrait dans le temps, retrait qui va en diminuant progressivement sans s'annuler après des paliers de l'ordre de 15 heures.

Lorsque l'essai est repris à l'issue de ce palier entre T_1 et T_2, température où la courbe figurative rejoint la courbe de l'essai dynamique, la vitesse de retrait est nettement plus basse que dans l'essai dynamique, la vitesse de chauffe étant la même dans les deux cas avant et après le palier, pour le cas de l'essai statique.

913. — *Conclusion.*

Les différents essais ainsi entrepris montrent l'existence d'une série de quatre zones de décomposition thermique définies par des températures identiques, les vitesses de décomposition variant d'une zone à l'autre.

Il est à noter qu'à une température donnée la décomposition reste la même quel que soit le cycle thermique accompli pour l'atteindre. Il s'ensuit que la mesure du retrait ou de la perte de poids peut également caractériser le degré de transformation d'un minéral.

En réalité, ces courbes de dilatation-retrait recueillies et étudiées ne représentent pas finalement la cinétique de décomposition thermique du fire-clay étudié. En effet, l'échantillon, par la force des choses, présente une certaine épaisseur, donc un gradient de température existe entre le cœur de l'échantillon et sa surface tout au long des expériences, du fait que la température augmente rapidement.

On peut supposer que la courbe de dilatation-retrait d'un tel échantillon devrait se composer tout d'abord d'une droite correspondant à la dilatation du corps, droite se transformant en une verticale descendante aux environs de 100° pour permettre le départ d'eau faiblement liée, toute cette eau commençant à partir à 100° et terminant son départ si l'on maintient cette température un certain temps; puis il y aurait une nouvelle dilatation normale de la kaolinite $Al_2O_3 - 2\,SiO_2 - 2\,H_2O$ jusqu'à la température de départ d'eau de constitution : 550° C qui est représentée par une verticale descendant très longtemps si l'on maintient la température constante pendant un long laps de temps. Une fois tout l'édifice cristallin de la kaolinite écroulé et reconstitué sur de nouvelles bases : métakaolin $Al_2O_3 - 2\,SiO_2$, après la totalité du départ de l'eau interfeuillets, il y aurait une nouvelle dilatation de ce métakaolin, amorphe aux rayons X, jusqu'au moment de la destruction totale de cet édifice métakaolinitique à 930° C représenté par une nouvelle verticale descendant très longtemps si l'on maintient la température pendant un long laps de temps; le métakaolin se transforme alors en ses deux minéraux constituants : SiO_2 sous forme amorphe et $Al_2O_3\,\gamma$, avec formation de mullite $2\,SiO_2 - 3\,Al_2O_3$. Entre 550° C et 930° C il y a donc, dans un essai normal dynamique, combinaison de la dilatation du métakaolin et du retrait brutal dû à l'effondrement du système cristallin de la kaolinite

perdant son eau interfeuillets pour donner une droite représentative inclinée (fig. 106), ce que confirment les rayons X (fig. 107).

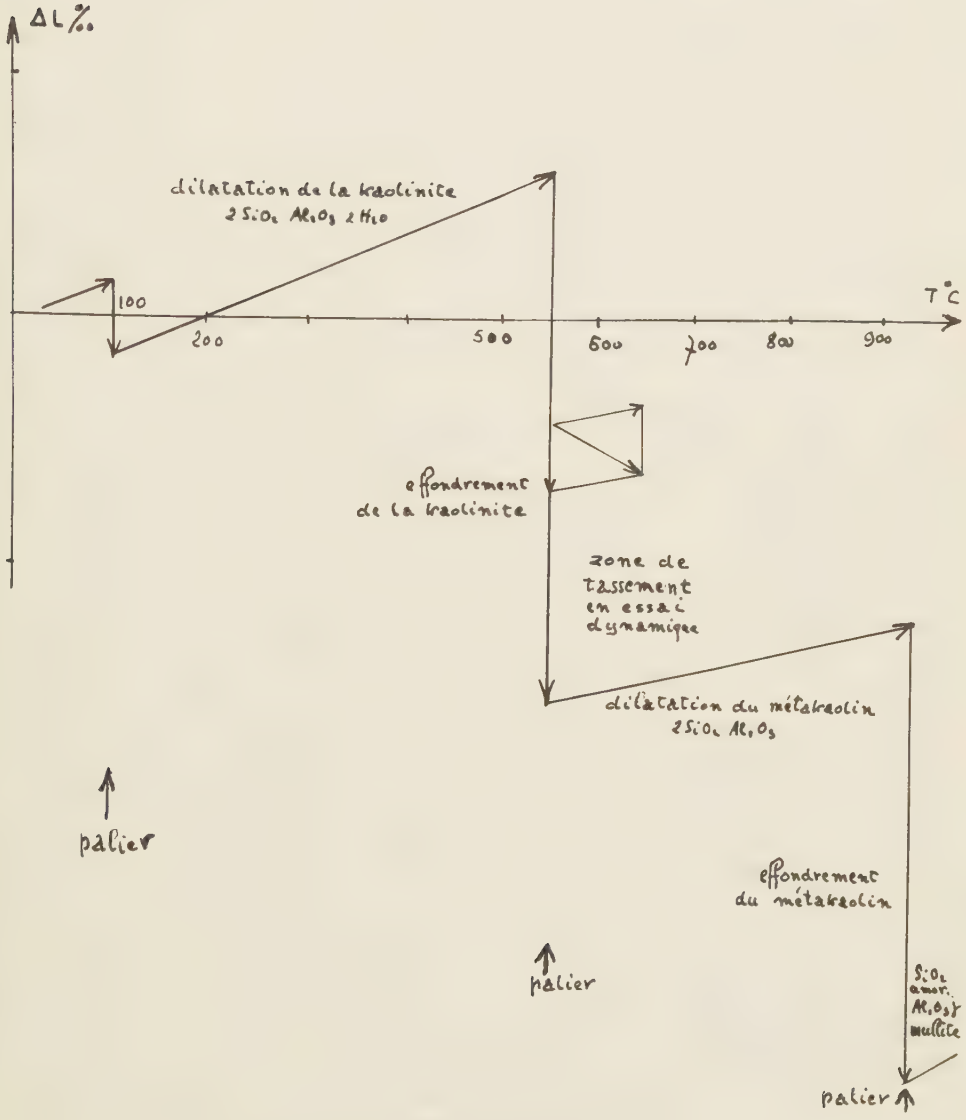


Fig. 106
Cinétique essai dilatométrique

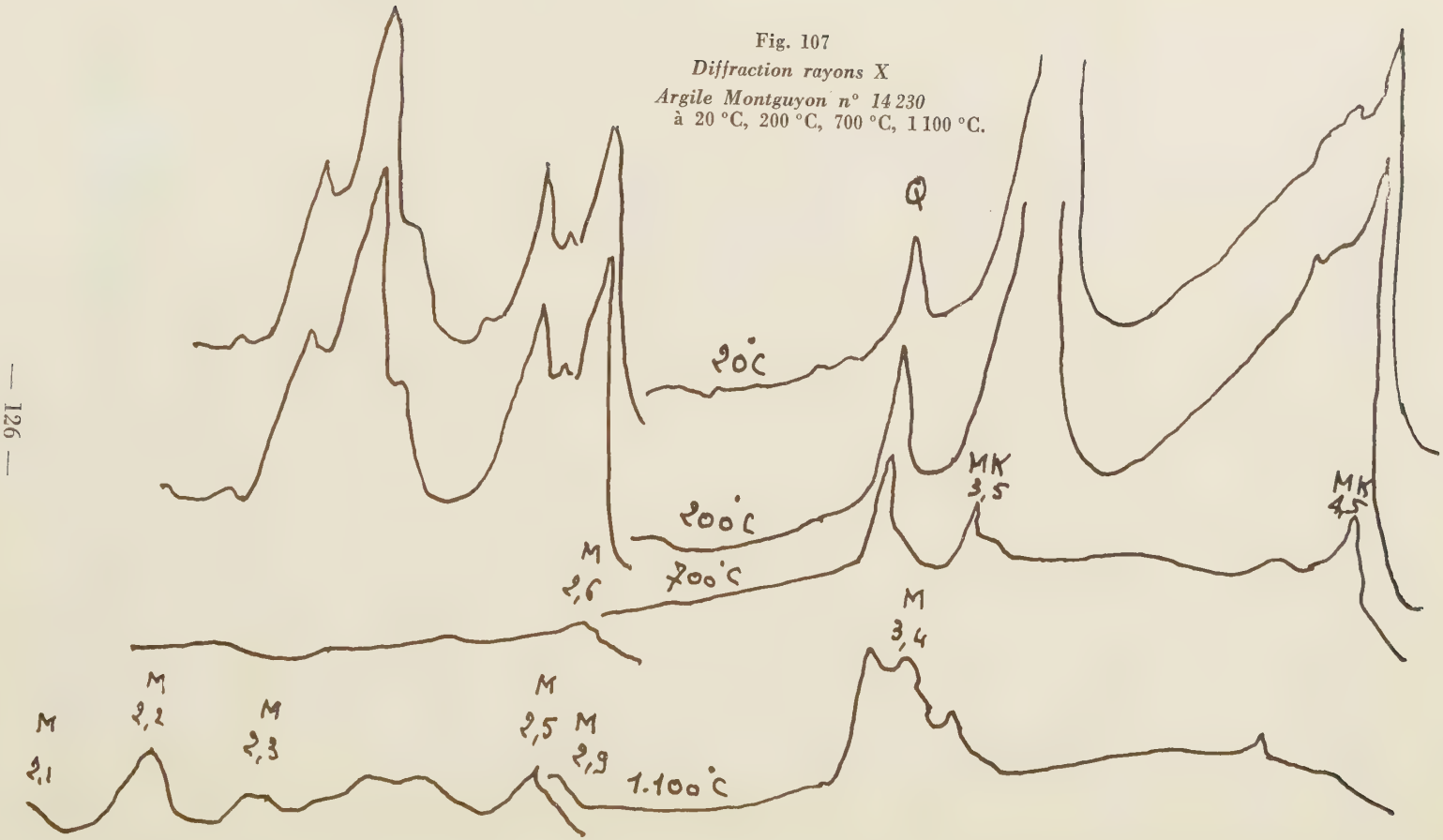
Cette hypothèse méritait d'être vérifiée par des essais tantôt dynamiques pendant les périodes de dilatation, tantôt statiques pendant les périodes de retrait.

Fig. 107

Diffraction rayons X

Argile Montguyon n° 14 230

à 20 °C, 200 °C, 700 °C, 1 100 °C.



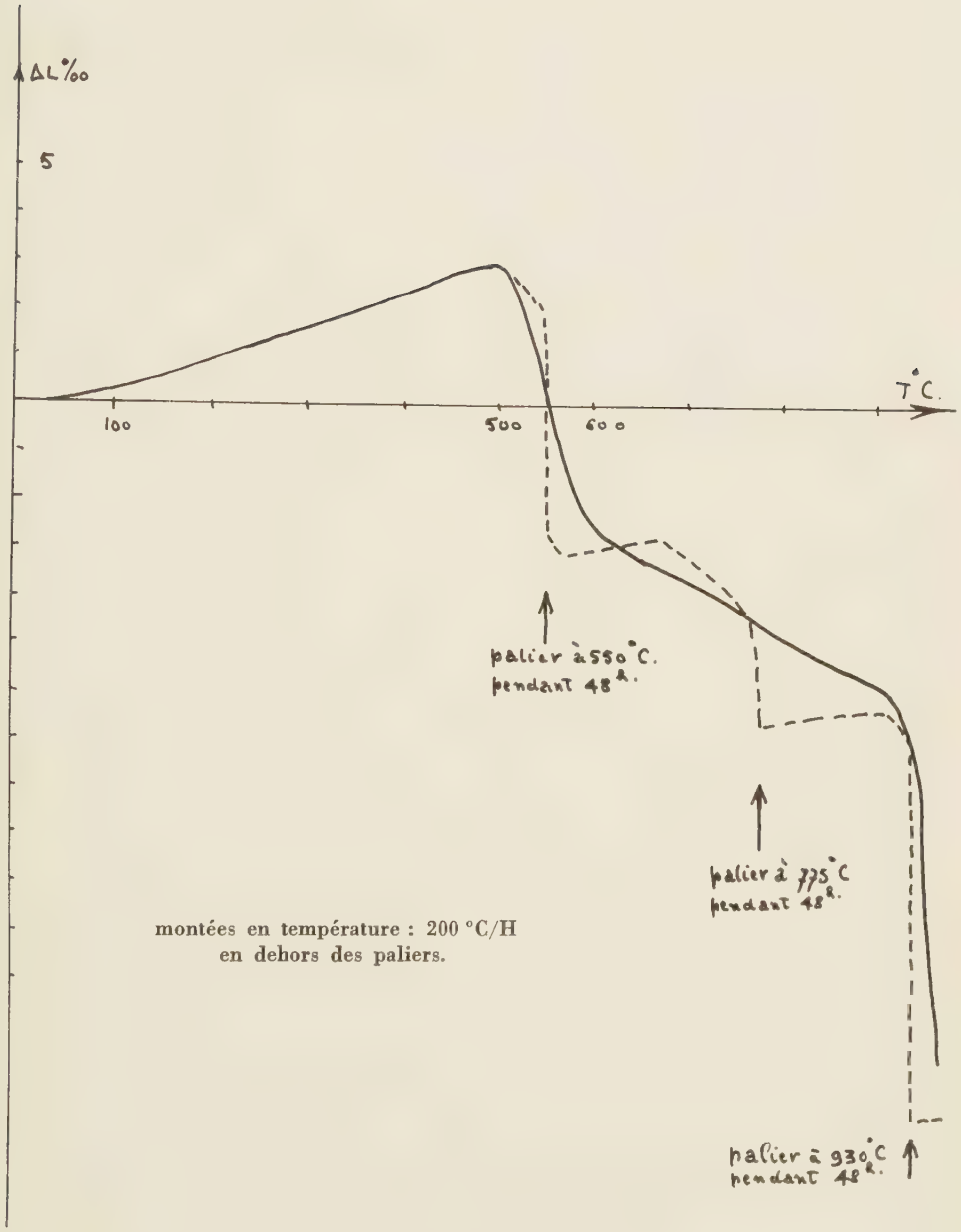


Fig. 108
Essais dynamiques et statiques
Kaolin d'Arvor (10 μ)
14 241

L'essai a d'abord été effectué sur un kaolin de Bretagne dont la courbe de l'essai dilatométrique normal fait l'objet de la figure 108.

En reprenant l'essai mais en stabilisant la température à 550° pendant 48 heures et en redémarrant ensuite l'essai normalement à 200°/heure, on constate effectivement une nouvelle augmentation linéaire de la dilatation, ceci jusqu'à 650° puis avant 700° un retrait apparaît, dû à l'effondrement de la structure du minéral.

Si, à 775°, on stabilise à nouveau la température pendant 48 heures, on constate un nouveau retrait vertical similaire à celui obtenu à 550° mais, dans ce cas, on se rend compte que si l'on avait poursuivi l'opération pendant plus de temps, le retrait aurait été plus grand car, alors que la courbe représentative des retraits en fonction du temps pendant le palier à 550° est très asymptote (au bout de deux heures) au retrait finalement obtenu, il n'en est pas de même pour le palier à 775° ainsi que l'indique la figure 109.

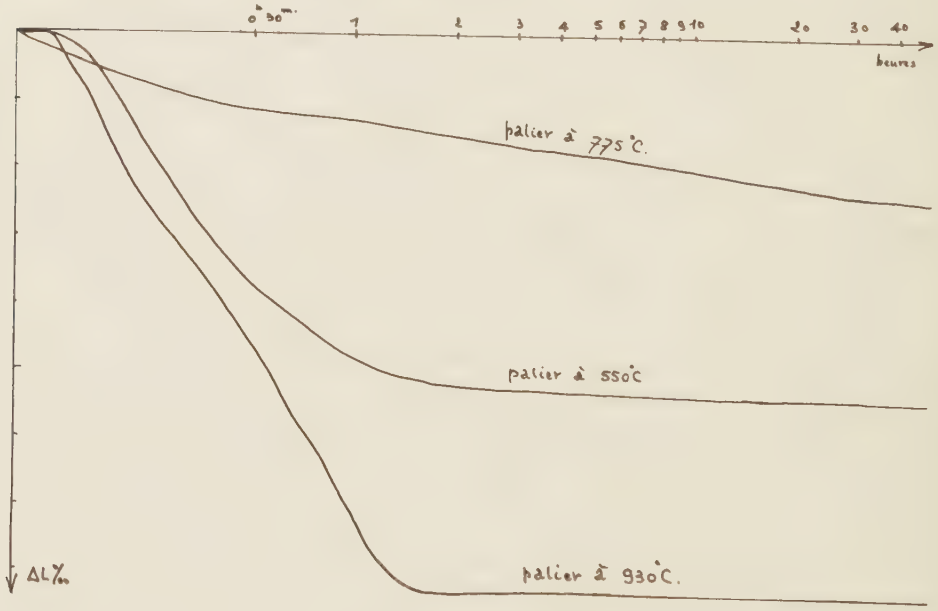


Fig. 109

Essais statiques sur un Kaolin

Evolution du retrait en fonction du temps pendant les paliers à 550 - 775 et 930 °C.

Au bout de 48 heures, si l'on reprend le cycle normal d'augmentation de température de 200°/heure, apparaît une dilatation jusqu'à la température de 930° qui a été maintenue fixe pendant 48 heures, permettant d'atteindre un retrait stabilisé au-delà de cette période de temps.

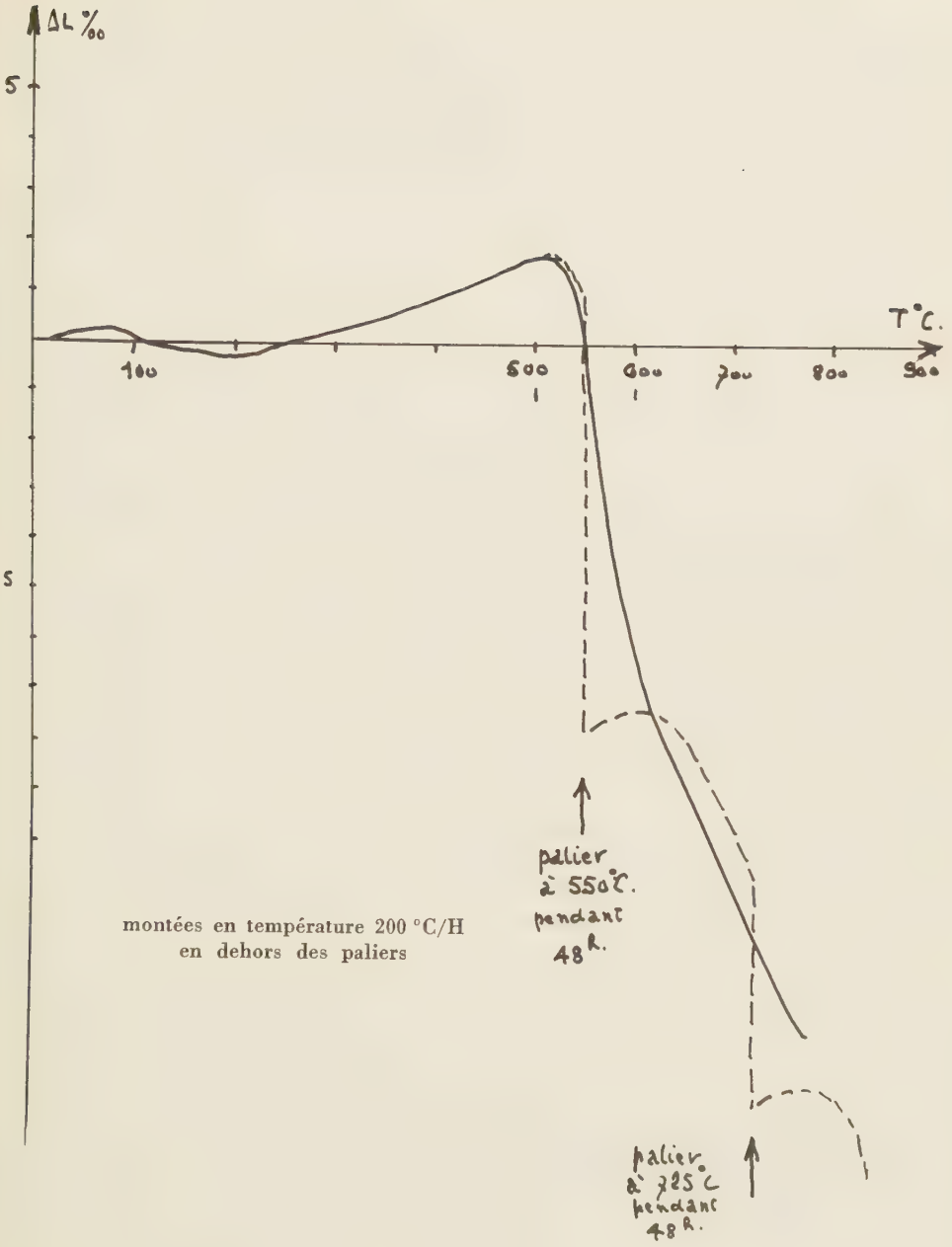


Fig. 110

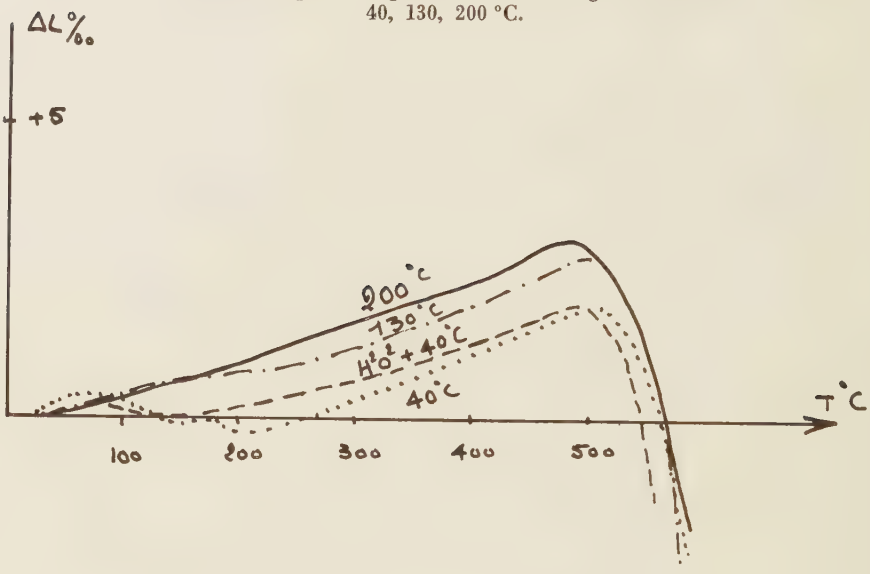
Essais dynamiques et statiques
Argile de Longueville
14 142

Fig. 111

Argile de Chalautre
11 448

Influence du séchage

Dilatométrie après températures de séchage différentes : 40, 130, 200 °C.



Dilatométrie
rectifiée

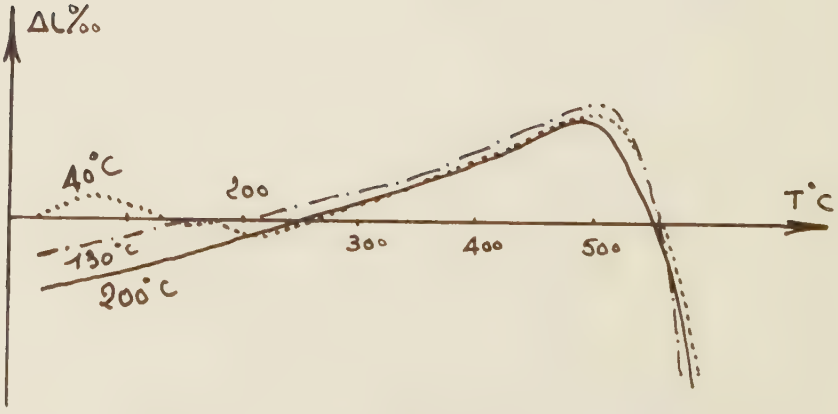


Fig. 112

Si l'on opère dans les mêmes conditions sur une argile du Bassin de Provins (fig. 110), on peut faire les mêmes remarques qui justifient l'hypothèse explicative donnée précédemment de l'allure de la courbe entre 500 et 90° résultant pendant cette période d'une part de la dilatation normale du minéral et d'autre part de l'effondrement régulier de sa structure dû aux départs d'eau interfeuillets.

92. — *Influence du séchage sur les essais dilatométriques*

Si l'on soumet des échantillons d'argile préparés à partir du même minéral, en l'occurrence argile de Chalautre 11 448, broyée, mise en forme par moulage après humidification dans les conditions identiques, à des séchages différents, avant d'effectuer l'essai dilatométrique, on obtient des courbes différentes, comme indiqué sur la figure 111, les courbes de dilatation à des températures croissantes se relèvent progressivement par suite de la disparition progressive du crochet situé entre 100 et 200°. A partir de cette température, les courbes sont pratiquement superposables comme l'indique la figure 112.

Il est à noter que le traitement par hydrocyclonage destiné à éliminer toutes les particules supérieures à 10 microns donne une courbe pratiquement identique à celle d'un échantillon brut; il a donc paru inutile de faire figurer la courbe correspondante sur les figures 111 et 112.

Un échantillon traité à l'eau oxygénée concentrée pour oxyder les matières organiques éventuelles donne une courbe très peu différente de celle de l'échantillon brut séché dans les mêmes conditions à 40° C.

93. — *Comparaison de deux argiles du groupe de la kaolinite*

931. — *Argile étudiée.*

Il s'agit des échantillons 14 231 de Montguyon, Bassin des Charentes Maritimes et 14 335 de Neuvic, gisement de Dordogne.

932. — *Analyses chimiques.*

	14 231	14 335
P.F.	14,18	14,06
SiO_2	43,6	44,62
Al_2O_3	39,32	40,09
TiO_2	0,92	0,43
Fe_2O_3	0,92	0,30
CaO	0,40	0,78
MgO	traces	traces
K_2O	0,42	0,05
Na_2O	0,07	0,04
Total	99,83	100,37

Ces argiles sont donc de compositions très comparables et presque identiques, seule la teneur en K_2O étant sensible pour le premier échantillon et n'existant qu'à titre de traces pour le second. Les teneurs en alumine sont proches de la teneur théorique de la kaolinite : 39,5; de même pour la perte au feu.

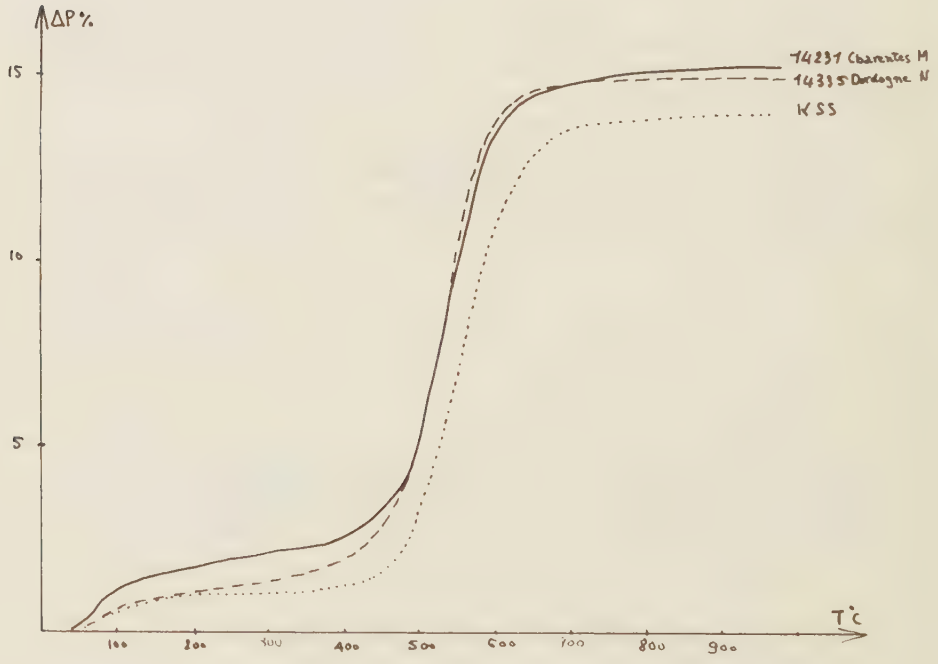


Fig. 113

Comparaison de deux Argiles du type de la Kaolinite

Thermogravimétrie

Il n'y a donc pratiquement pas de silice libre.

Ces deux argiles sont assimilables aux kaolinites S.S. d'après leur analyse.

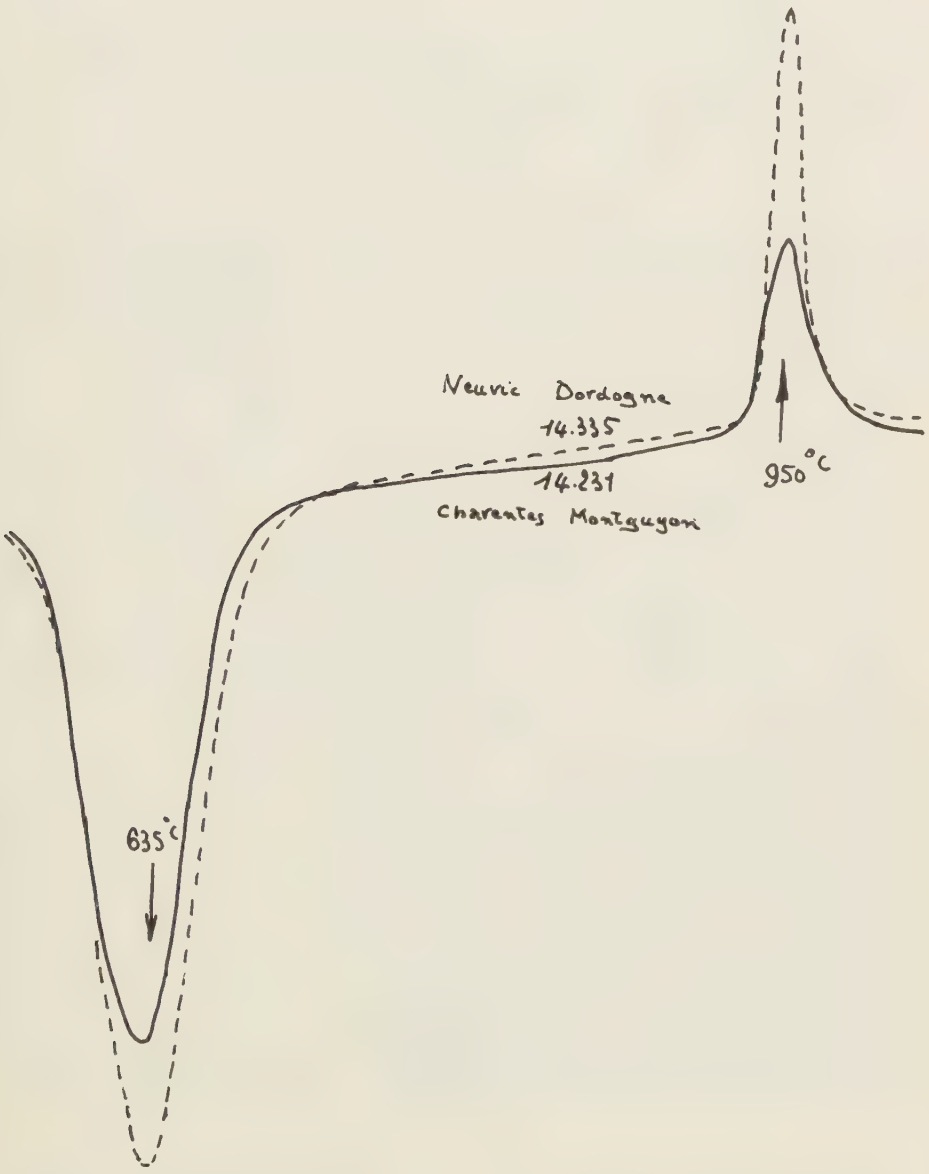


Fig. 114

Comparaison de deux Argiles du groupe de la Kaolinite

Analyse thermique différentielle

933. — *Thermogravimétrie.*

Sur la figure 113 sont rassemblées les courbes d'une kaolinite S.S. et de deux argiles.

On note que pour les argiles il y a un départ d'eau un peu plus brusqué entre 200 et 500° que pour une kaolinite S.S. mais que le comportement général est très similaire.

934. — *Analyse thermique différentielle.*

La figure 114 comporte les courbes des deux échantillons, courbes qui montrent que qualitativement le comportement des deux argiles est le même mais que, quantitativement, les pics du gisement de Dordogne sont plus marqués et plus proches que ceux de la kaolinite S.S.

935. — *Granulométrie.*

Par sédimentation, méthode Bouyoucos, on obtient les courbes indiquées sur la figure 115. Les courbes des deux argiles sont pratiquement superposées dans toute la zone de mesure supérieure à 2 microns, seule zone où les mesures sont réellement correctes.

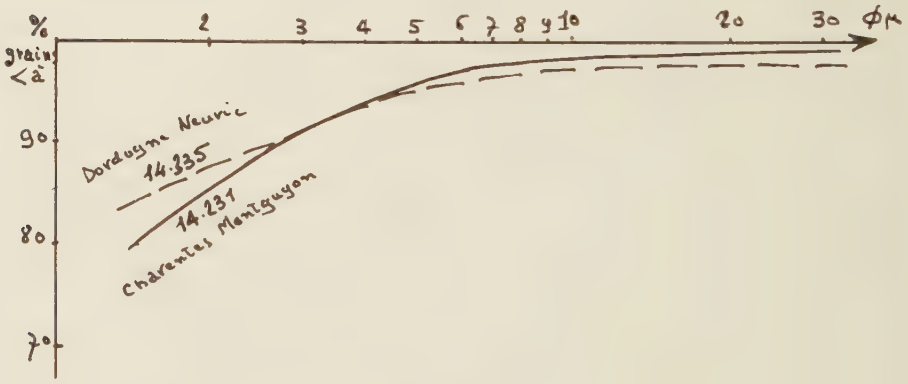


Fig. 115
Comparaison de deux Argiles du groupe de la Kaolinite
Granulométrie

Ceci est confirmé par les indications au microscope électronique de ces deux échantillons qui présentent des cristallisations identiques assez bonnes, la dimension des cristaux et leur qualité de cristallisation étant très comparables dans les deux cas. Le diamètre apparent moyen des cristaux est de l'ordre de 0,3 micron (fig. 116 et 117).

Fig. 116
Argiles des Charentes (Montguyon) n° 14 231

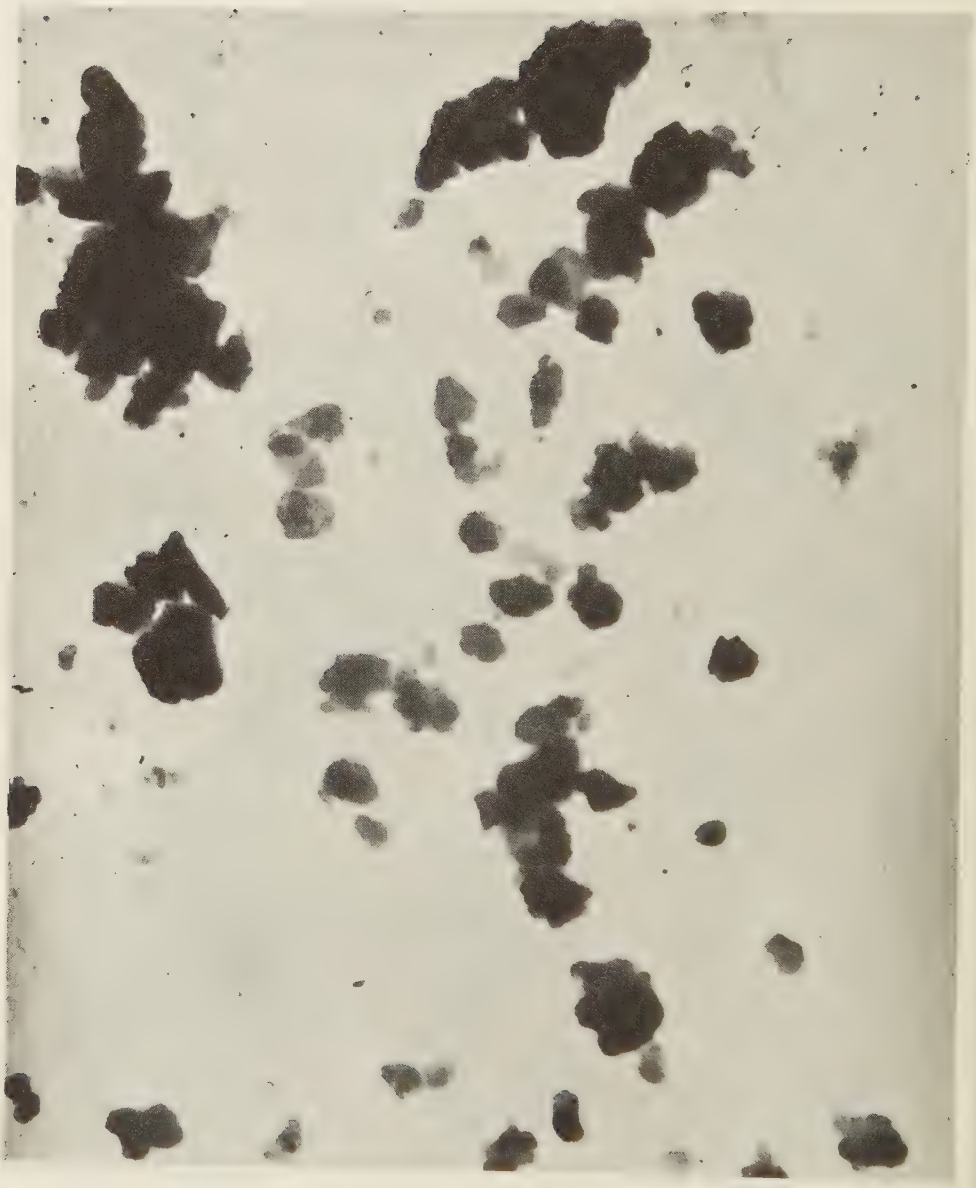


Fig. 117
Argile de Dordogne - Neuvic n° 14 335

936. — *Dilatation.*

Sur la figure 118 sont rassemblées les courbes de dilatation de trois mêmes minéraux. Ce rapprochement est intéressant en ce sens que l'on note :

— l'absence du retrait de la kaolinite S.S. dans la zone 20 à 200° tandis que les deux argiles présentent une légère inflexion dans cette zone;
— l'identité de la pente des trois courbes dans la zone 150-450°;
— le comportement différent des trois matériaux dans la zone située au-delà de 450°; dans cette zone l'argile de Dordogne, qui contient le moins d'impuretés d'ailleurs, a un comportement pratiquement identique à celui de la kaolinite S.S. et l'argile des Charentes présente une plus faible vitesse de retrait et donc vraisemblablement de décomposition que la kaolinite S.S.

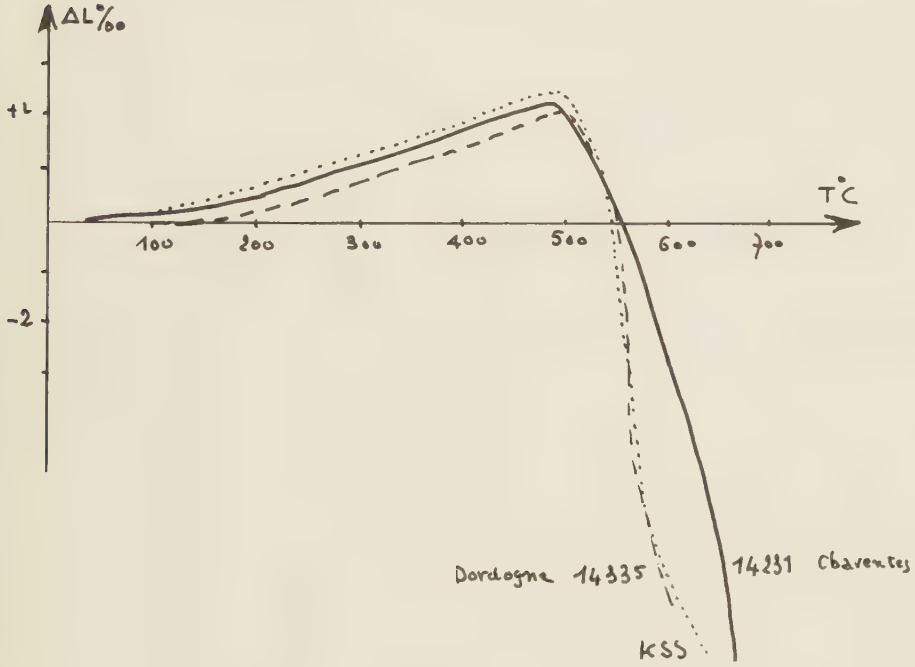


Fig. 118
Dilatométrie

937. — *Classification par diffraction des rayons X.*

L'examen par diffraction aux rayons X confirme l'examen par dilatométrie, l'argile des Charentes présentant comme indiqué à la

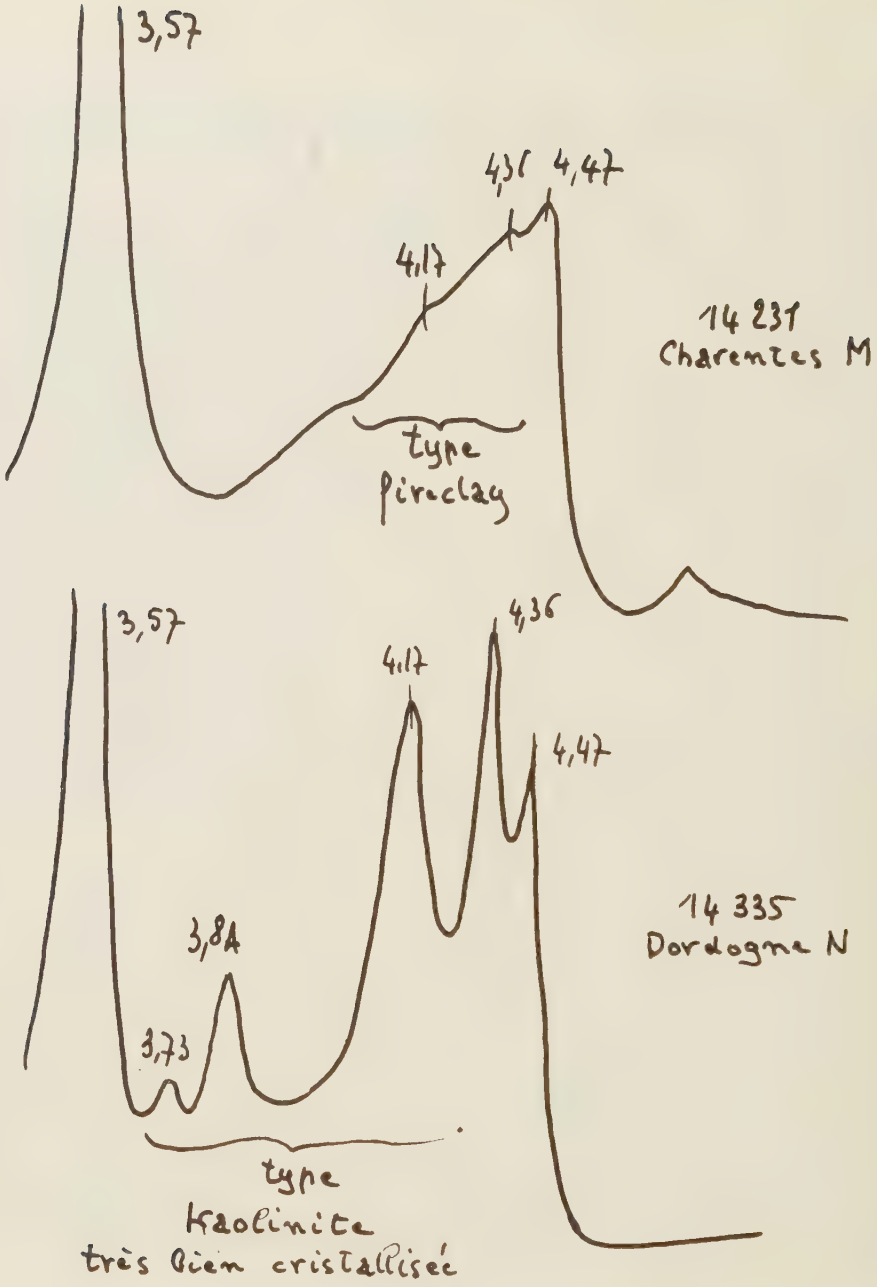


Fig. 119

Comparaison de deux Argiles du groupe de la Kaolinite.
Diagramme diffraction rayons X

figure 119 un diagramme de kaolinite moyennement cristallisée avec un effet de bande assez marqué pour le triplet 4,36, ce qui permet de classer cette argile comme fire-clay.

L'argile de Dordogne, elle, présente un diagramme de kaolinite très bien cristallisée.

938. — *Conclusion.*

La comparaison qui vient d'être établie montre la grande similitude des deux argiles si l'on se réfère aux essais suivants :

— Analyse chimique,
— Granulométrie,
— Mécanisme de déshydratation par thermogravimétrie ou dilatation entre 20 et 450°,
— Microscopie électronique.

Par contre, ces argiles se classent de façons différentes si l'on effectue les essais suivants :

— Analyse thermique différentielle,
— Diffraction des rayons X,
— Dilatation-retrait au-delà de 450°,

le classement des deux argiles étant identique d'après ces deux derniers critères.

On voit donc que la méthode dilatométrique est extrêmement précieuse pour étudier les argiles car, dans l'exemple choisi, elle donne des renseignements aussi précis que ceux fournis par diffraction des rayons X tout en étant d'un maniement très simple et en ne nécessitant qu'un investissement très limité à la portée de tout industriel extracteur.

10. — CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les différents chapitres de ce travail permettent de penser que le but proposé initialement a été atteint en ce qui concerne l'utilisation de la dilatométrie comme moyen de contrôle rapide, peu coûteux et suffisamment précis pour détecter les variations qualitatives et éventuellement quantitatives d'un gisement donné lorsqu'il s'agit de certains minéraux de la famille de la kaolinite.

Il faut — et il suffit — pour chaque gisement de ces minéraux, établir les courbes de dilatation-température des prélèvements à examiner et les comparer pour ce qui concerne la partie des courbes afférente à des températures supérieures à 200° C; cette comparaison pour être utile est effectuée en établissant la droite ou la courbe de corrélation existant, pour une température qui peut être de 700°, entre les relèvements de ces courbes dilatation-température rectifiées et les teneurs en impuretés, lorsque ces impuretés sont, comme l'expérience le montre, le plus souvent limitées à du quartz et de la muscovite.

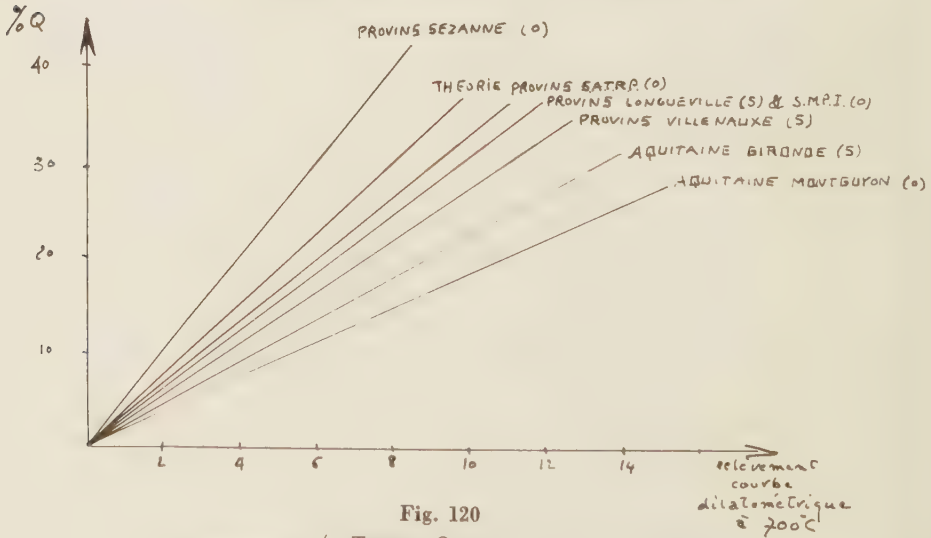


Fig. 120

Corrélation { Teneur Quartz
Relèvement courbe dilatométrique à 700 °C.

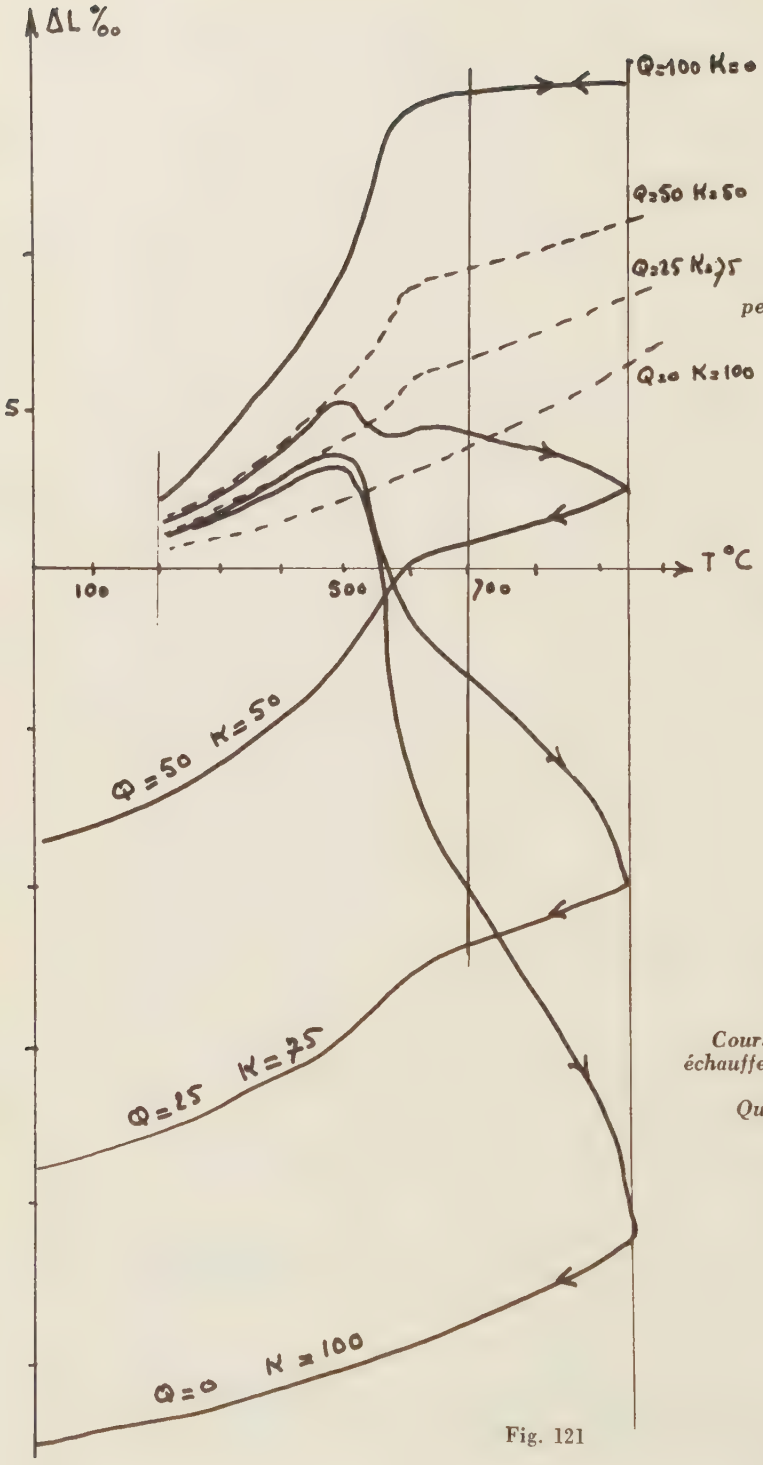
Cette méthode ne peut cependant pas être utilisée de façon absolue car, ainsi que le montre la figure 120 sur laquelle ont été reportées la plupart des droites de corrélation des différents gisements étudiés, il apparaît que ces droites sont spécifiques d'un gisement déterminé et se répartissent de part et d'autre de la droite de corrélation théorique; nous tenons à préciser à nouveau que la dilatométrie peut être utilisée comme méthode de dosage qualitatif et semi-quantitatif rapide, peu coûteux et précis des impuretés de certains minéraux argileux, lorsqu'il s'agit pour les extracteurs de vérifier l'homogénéité d'un gisement et d'assurer aux utilisateurs de celui-ci une constance dans les caractéristiques du minéral livré.

En ce qui concerne la réserve faite quant à la difficulté de doser séparément les deux impuretés principales quartz et muscovite, il faut noter que cette difficulté provient du fait que l'étude n'a porté que sur l'établissement de la courbe dilatation-température lors de l'échauffement; l'indétermination restante peut être levée si, au lieu d'arrêter l'essai aux environs de 1 000°, on enregistre la courbe de refroidissement jusqu'à la température ambiante.

En effet, comme l'indique les figures 121 et 122, si les deux impuretés principales quartz et muscovite ont des effets sensiblement équivalents lors de l'essai dilatométrique pendant l'échauffement, elles ont des effets très différents si on poursuit l'enregistrement de l'essai dilatométrique pendant le refroidissement; la présence de quartz fait toujours apparaître vers 575° un crochet correspondant au changement de variété allotropique du quartz, les courbes de refroidissement du quartz et de la kaolinite étant en effet très différentes; par contre, lorsqu'il s'agit de muscovite, si la courbe d'échauffement de la muscovite a sensiblement l'allure de celle du quartz, sa courbe de refroidissement est très différente de celle du quartz et a l'allure de la courbe de refroidissement de la kaolinite; il s'ensuit que, dans un mélange kaolinite-muscovite, la courbe de refroidissement ne présente pas d'anomalie pendant le refoidissement; de ces obsrvations résulte la possibilité de doser semi-quantitativement le quartz seul par comparaison de la courbe de refroidissement de l'échantillon pendant l'essai dilatation-température avec les courbes types de refroidissement obtenues sur des prélèvements du même gisement et repérées comme mélanges quartz-muscovite de teneurs régulièrement croissantes en quartz.

En effectuant donc l'essai dilatométrique complet avec enregistrement de la courbe dilatation-température, tant pendant l'échauffement que pendant le refroidissement, il est possible de doser quantitativement :

— d'une part la totalité des impuretés quartz et muscovite d'un prélèvement en comparant la courbe de dilatation de ce prélèvement pendant la période d'échauffement après 200°, en reportant son

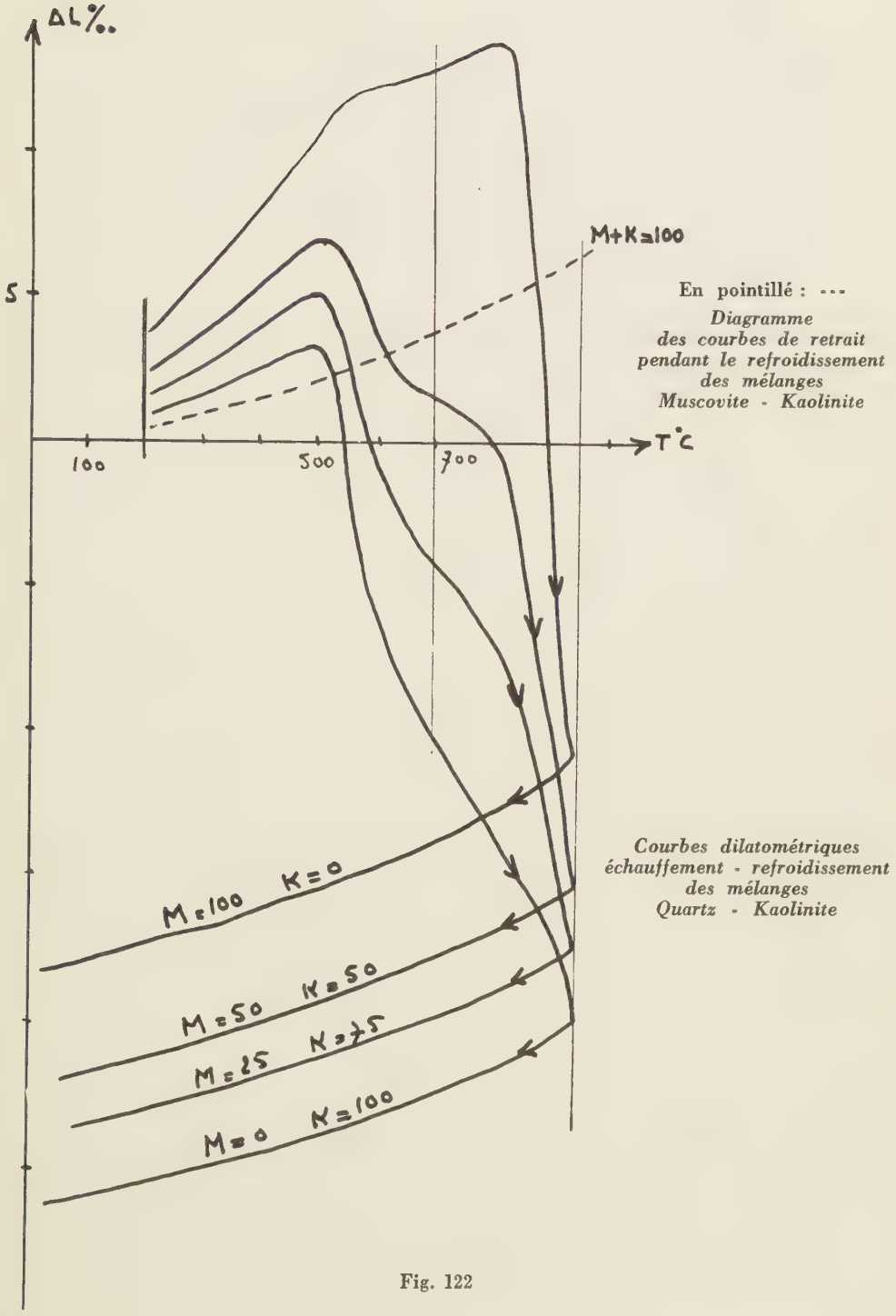


En pointillé : ···

Diagrammes des courbes de retrait pendant le refroidissement des mélanges Quartz - Kaolinite

Courbes dilatométriques échauffement - refroidissement des mélanges Quartz - Kaolinite

Fig. 121



En pointillé : ---

Diagramme des courbes de retrait pendant le refroidissement des mélanges Muscovite - Kaolinite

Courbes dilatométriques échauffement - refroidissement des mélanges Quartz - Kaolinite

Fig. 122

relèvement à 700° sur la droite de corrélation établie à cette température : entre les relèvements des courbes de dilatation rectifiées à 200° et les teneurs en impuretés totales;

— d'autre part la teneur en quartz dans ces impuretés par comparaison de la courbe de dilatation-température du prélèvement pendant son refroidissement avec les diagrammes des courbes dilatation-température pendant le refroidissement des différents mélanges quartz-kaolinite des prélèvements du même gisement : les teneurs en muscovite se déduisent alors par différence entre la teneur totale des impuretés et la teneur en quartz trouvée précédemment.

Cette remarque semble donc compléter utilement l'essentiel de ce travail en donnant le maximum de possibilités d'interprétation aux résultats des essais dilatométriques.

Octobre 1960 - Novembre 1962.

BIBLIOGRAPHIE

Armstrong, L.C. (1940) : Decomposition and alteration of felspar and spodumene by water. *Amer. Miner.*, 25, pp. 810-820.

Baron, J. (1953) : Dilatomètre pour hautes températures. *Bull. Soc. Fr. Céram.*, janvier-mars, n° 18, pp. 4-11.

Baudran, A. (1955) : Dilatomètre absolu enregistreur à haute température. *Bull. Soc. Fr. Céram.*, avril-juin, n° 27, pp. 12-24.

Bertrand, L., Lanquine, A. (1919) : Sur les relations entre la composition chimique, la structure microscopique et les qualités céramiques des argiles. *C.R. Ac. Sci.*, t. 169, pp. 1171-1174.

Bussem, W., Dawihl, W. (1934) : Uber die Art der Wasserbindung im Kaolinmolekül. *Ber. D.K.G.*, V. 15, n° 9, pp. 459-463.

Eitel, W. (1954) : The physical chemistry of the silicates — Chap. III. The University of Chicago Press, Chicago, 1952 p. (Ouvrage).

Geller, R.F., Bunting, E.N. (1940) : Length changes of whiteware clays and bodies during initial heating, with supplementary data on mica. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 25, pp. 15-40.

Hyslop, J.F., Gworek, J. (1950) : Heat treatment and contraction of a fireclay. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, V. 49, n° 2, pp. 80-82.

Hyslop, J.F., Murdo, A. (1938) : The thermal expansion of some clay minerals. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, V. 37, n° 5, pp. 180-182.

Jouenne, C.A. (1960) : Céramique générale. Notions de physico-chimie. 2 vol. Ed. Gauthiers-Villars, Paris, t. 1 : 382 p.; t. 2 : 408 p.

Jourdain, A., Orcel, J., Urbain, P. (1954) : Le troisième congrès international de cristallographie. Visite du groupe des argiles à Provins le 31 juillet 1954. *L'ndustrie Céramique*, n° 457, octobre, pp. 249-254.

Kiefer, Ch. (1952) : Dilatomètre à 1 400° C. Application à l'étude du comportement des masses céramiques durant leur cuisson. *Actes du Congrès Céramique International*, Paris, pp. 55-69.

Nicolas, J. (1957) : Contribution à l'étude géologique et minéralogique de quelques gisements de kaolins bretons. *L'Industrie Céramique*, n° 49, novembre, pp. 315-318.

Nicolas, J. (1962) : Cours de géologie appliquée. Fac. Sci. Univ. Paris — Ass. Corp. des Etudiants en Sciences — 1105, p. 135.

Rieke, R., Mauve, L. (1942) : Zur Frage des Nachweises der mineralischen Bestandteile des Kaoline. *Ber. D.K.G.*, V. 23, n° 4, 32 p.

Rieke, R., Wen (1939) : Einfluss des Kaliglimmers auf die Porzelanmassen. *Ber. D.K.G.*, 20, p. 43.

Rittgen, A. (1952) : Das Dilatometer und seine Anwendung in der keramischen Industrie. *Ber. D.K.G.*, V. 29, n° 5, pp. 143-158.

Sabatier (1959) : Recherches sur la déformation sous charge à haute température de quelques roches éruptives. *Bull. Société Franç. de Minéralogie Crist.*, p. 3-11.

Salmang, H., Rittgen, A. (1931) : Die Wärmeausdehung roher und gebrannter Tonen. *Sprechsaal*, 64, n° 24, n° 28 (n° 26, pp. 481-485).

Schwarz, R., Klos, I.W. (1931) : Beitrag zur Kenntnis des Kaolins. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 196, pp. 213-219.

Schwarz, R., Trageser, G. (1932) : Beitrag zur Kenntnis der Tonen. *Chemie der Erde*, 7, pp. 566-585.

Schwarz, R., Trageser, G. (1936) : Uber die Zusammensetzung der Tonsubstanz. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 227, pp. 179-183.

Steger, W. (1942) : Die Längeänderungen von Kaolinen und einigen anderen Tonmineralien beim Brennen bis 1100°. *Ber. D.K.G.*, n° 23-25, pp. 46-91 et 157-175.

Steger, W. (1942) : Die Längeänderungen von plastischen feuerfesten Tonen beim Brennen bis 1100°. *Ber. D.K.G.*, n° 10-11, pp. 359-381, 391-408.

Steger, W. (1943) : Die Längeänderungen von feuerfesten Schiefertonen beim Brennen bis 1100°. *Ber. D.K.G.*, n° 12, pp. 351-364.

Zerfon, Utter (1946) : Note on the reactions of alcalis with kaolin and metakaolin. *Jour. Amer. Cer. Soc.*, 29, pp. 205-207.

Zwetsch, A. (1951) : Untersuchungen an Kaolinen der deutschen Westzonen. II. Teil : Ergänzende Untersuchungen. *Tonind. Zg. u.K.R.*, mai, n° 9-10, pp. 138-142; *Tonind. Zg. u.K.R.*, juin, n° 11-12, pp. 171-177.

Zwetsch, A. (1951) : Physikalische Grundlagen der Wandplattenfabrikation. *Sprechsaal* 84, n° 18, pp. 370-374.

Zwetsch, A. (1962) : Uber Ausdehnungsmessungen an Kaolin und Tonen parallel und senkrecht zur Blättchenebene. VIII C.I.C., Copenhagen, pp. 317-327 (Ouvrage).

ANNEXE

Méthode de calcul des impuretés dans les échantillons d'argiles du type kaolinite à partir de l'analyse chimique globale

Analyses types	Formule	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	P.F.
Quartz	SiO_2	100	—	—	—	—
Mica muscovite ..	$6\,SiO_2 - 3\,Al_2O_3$ $K_2O - 2\,H_2O$	45,2	38,4	11,8	—	4,5
Mica paragonite ..	$6\,SiO_2 - 3\,Al_2O_3$ $K_2O - 2\,H_2O$	47,12	40,06	—	8,11	4,71
Kaolinite	$2\,SiO_2 - Al_2O_3 - 2H_2O$	46,5	39,5	—	—	14
Gibbsite	$Al_2O_3 - 3\,H_2O$	—	65,3	—	—	34,7
N° 11 800	China Clay Kaolin	47,3	38,3	1,48	0,1	12
N° 14 231	Montguyon argile	43,6	39,3	0,42	0,07	14,18

Micas

Il est supposé que tout le K_2O est fixé sous forme de muscovite et que Na_2O est sous forme d'ions Na adsorbés par l'argile lorsque le pourcentage en Na_2O est inférieur ou égal à 0,1; cette hypothèse supplante les anciens calculs d'analyse rationnels, maintenant que le dosage quantitatif du quartz par rayons X est devenu opérationnel.

Pour l'échantillon n° 11 800 :

$$\%\ \text{muscovite} = \frac{1{,}48 \times 100}{11{,}8} = 12{,}5\ \%$$

les quantités de SiO_2 et Al_2O_3 contenues dans ces 12,5 % de muscovite sont :

$$\%\ SiO_2\ \text{fixé par la muscovite} = \frac{45{,}2 \times 12{,}5}{100} = 5{,}65\ \%$$

$$\%\ Al_2O_3\ \text{fixé par la muscovite} = \frac{38{,}4 \times 12{,}5}{100} = 4{,}8\ \%.$$

Il reste donc pour les autres minéraux constituant l'échantillon, c'est-à-dire le quartz et la kaolinite :

$$\%\ SiO_2\ \text{résiduel} = 47{,}3 - 5{,}65 = 41{,}65\ \%$$
$$\%\ Al_2O_3\ \text{résiduel} = 38{,}3 - 4{,}8 = 33{,}5\ \%.$$

Toute l'alumine étant fixée par la kaolinite (ce qui cadre avec l'absence de gibbsite par rayons X et par dilatométrie), le pourcentage de kaolinite est donc de : $\frac{33{,}5 \times 100}{39{,}5} = 85\ \%$.

Le pourcentage de SiO_2 fixée par cette kaolinite est donc : $\frac{46,5 \times 85}{100} = 39,5\ \%$.

Le pourcentage de quartz contenu dans l'échantillon est donc de :

$$41,65 - 39,5 = 2,15, \text{ soit } \textit{quelque 2 \%}$$

(ce qui cadre avec l'analyse quantitative aux rayons X).

Gibbsite

Compte tenu des postulats précédents concernant la muscovite, en supposant que le pourcentage de quartz est bien celui donné quantitativement par diffraction des rayons X et que toute l'alumine libre se trouve sous forme de gibbsite, pour l'échantillon n° 14 231, le % de muscovite est :

$$\frac{0,42 \times 100}{11,8} = 3,55\ \%$$

d'où l'on déduit des pourcentages de SiO_2 et Al_2O_3 fixés par ces 3,55 % de muscovite :

$$SiO_2 = \frac{45,2 \times 3,55}{100} = 1,61\ \%$$

$$Al_2O_3 = \frac{38,4 \times 3,55}{100} = 1,36\ \%.$$

Les pourcentages de SiO_2 et Al_2O_3 résiduels contenus dans les autres minéraux constituant l'échantillon : kaolinite, quartz, gibbsite, sont donc :

$$SiO_2 = 43,6 - 1,61 = 41,99$$
$$Al_2O_3 = 39,3 - 1,36 = 37,94.$$

En extrayant le pourcentage de SiO_2 sous forme de quartz dosé quantitativement par rayons X : 0 dans le cas présent, on a les pourcentages de SiO_2 et Al_2O_3 fixés par la kaolinite et la gibbsite :

$$SiO_2 = 41,99 - 0 = 41,99$$
$$Al_2O_3 = 37,94.$$

A partir du pourcentage de SiO_2 on calcule le % de kaolinite :

$$\frac{41,99 \times 100}{46,5} = 90,3\ \%$$

d'où l'on déduit le pourcentage d'Al_2O_3 fixé par cette kaolinite :

$$\frac{39,5 \times 90,3}{100} = 35,67\ \%.$$

On calcule le % de gibbsite par différence :

$$37,94 - 35,67 = 2,27, \text{ soit } \textit{quelque 2 \%}.$$

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Tendances de l'évolution des produits céramiques

(Références 1960 - 1961 - 1962)

Vu et approuvé :

Paris, le 1er décembre 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu
et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE

Tous droits de reproduction réservés.

IMP. LOUIS-JEAN – GAP Dépôt légal no 179 – 1963

Dépôt légal 2e trimestre 1963.

Le directeur-gérant : P. PAQUIN.